



Oprensning af klorerede opløsningsmidler i moræner med stimuleret reduktiv deklorering - pilotforsøg

Hovedrapport - Lok. nr. 461-169. Rugårdsvej 234-238, 5210 Odense NV

Jørgensen, T.H.; Nissen, L.; Nielsen, L.; Weeth, E.B.; Scheutz, Charlotte; Broholm, Mette Martina; Bjerg, Poul Løgstrup; Durant, N.D.; Cox, E.; Christophersen, M.

Total number of authors:

11

Publication date:

2007

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Jørgensen, T. H., Nissen, L., Nielsen, L., Weeth, E. B., Scheutz, C., Broholm, M. M., Bjerg, P. L., Durant, N. D., Cox, E., Christophersen, M., & Rasmussen, P. (2007). *Oprensning af klorerede opløsningsmidler i moræner med stimuleret reduktiv deklorering - pilotforsøg: Hovedrapport - Lok. nr. 461-169. Rugårdsvej 234-238, 5210 Odense NV. COWI, DTU, Geosyntec, Region Syddanmark.*

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Lok. nr. 461-169, Rugårdsvej 234-238, 5210 Odense NV

Orensning af klorerede opløsningsmidler i moræner med stimuleret reduktiv deklorering

Pilotforsøg - Hovedrapport

2007, november

COWI



Geosyntec 
consultants


Region Syddanmark

Oprensning af klorerede opløsningsmidler i moræner med stimuleret reduktiv deklorering - pilotforsøg

Hovedrapport

Torben Højbjerg Jørgensen, Lars Nissen, Laila Nielsen, **Eline Begtrup Weeth**, COWI A/S

Charlotte Scheutz, Mette M. Broholm, Poul L. Bjerg, Danmarks Tekniske Universitet

Neal D. Durant, Evan Cox, GeoSyntec Consultants

Mette Christophersen, Poul Rasmussen, Region Syddanmark

Indhold

SAMMENFATNING	6
FORUNDERSØGELSER	6
TREATABILITY FORSØG	7
PILOTFORSØG	7
<i>Resultater fra frakturfelt</i>	7
<i>Resultater fra sandslirefelt</i>	8
VURDERING AF STIMULERET REDUKTIV DEKLORERING SOM AFVÆRGEMETODE	9
1 INDLEDNING	11
1.1 BAGGRUND	11
1.1.1 <i>Design af afværgе med stimuleret reduktiv deklorering</i>	11
1.2 FORMÅL	12
1.1 STRATEGI	12
1.3 RELATION TIL ANDRE PROJEKTER	14
2 LOKALITETEN	15
2.1 BESKRIVELSE AF LOKALITETEN	15
2.2 GEOLOGI OG HYDROGEOLOGI	17
2.2.1 <i>Geologi</i>	17
1.3.1 <i>Hydrogeologi</i>	21
2.3 HYDRAULISKE TEST	24
2.3.1 <i>Baggrund og formål</i>	24
2.3.2 <i>Prøvepumpning</i>	24
2.3.2 <i>Injektionstest</i>	27
2.4 JORD OG GRUNDEVANDSFORURENING	29
2.4.1 <i>Jordforurening</i>	29
2.4.2 <i>Grundvandsforurening, øvre sekundære magasin</i>	30
2.5 GRUNDEVANDSGEOKEMISKE FORHOLD	32
2.5.1 <i>Redoxforhold</i>	32
2.5.2 <i>Øvrige uorganiske parametre</i>	32
2.6 UDBREDELSE AF BAKTERIER I KILDEOMRÅDET	32
3 TREATABILITY FORSØG OG DIMENSIONERINGSGRUNDLAG	34
3.1 FORMÅL MED TREATABILITY FORSØG	34
3.2 UDTAGNING AF SEDIMENTPRØVER OG GRUNDEVAND	34
3.3 OPSÆTNING AF NEDBRYDNINGSFORSØG – "TREATABILITY" STUDIER	35
3.4 ANALYSEPROCEDURE, PRØVEUDTAGNING OG DATABEHANDLING	41
3.5 RESULTATER OG DISKUSSION	42
3.5.1 <i>Redoxforhold</i>	42
3.5.2 <i>Omsætning af tilsat donor</i>	43
3.5.3 <i>Nedbrydning af klorerede ethener</i>	45
3.6 SAMMENFATNING OG ANBEFALINGER	50
3.7 VALG AF DONOR TIL PILOTPROJEKT	51
3.8 DIMENSIONERINGSGRUNDLAG	52
3.8.1 <i>Beregning af donorforbrug</i>	52

4	ETABLERING AF TESTFELTER	56
4.1	VALG AF TESTDESIGN	56
4.2	ETABLERING AF FRAKTURFELT	56
4.2.1	<i>Frakturering</i>	56
4.2.2	<i>Boringer i frakturfelt</i>	58
4.2.3	<i>Vurdering af frakturer</i>	64
4.3	ETABLERING AF SANDSLIREFELT	67
4.3.1	<i>Boringer i sandslirefelt</i>	67
4.4	INJEKTION AF DONOR OG BAKTERIER	70
4.4.1	<i>Doseringsanlæg</i>	70
4.4.2	<i>Klargøring af donor</i>	72
4.4.3	<i>Injektion af bakterier</i>	72
4.4.4	<i>Feltdata</i>	73
5	GRUNDVANDSMONITERING AF TESTFELTER	75
5.1	UDTAGNING OG ANALYSE AF VANDPRØVER	75
5.1.1	<i>Udtagning af vandprøver i frakturfeltet</i>	75
5.1.2	<i>Udtagning af vandprøver i sandslirefeltet</i>	75
5.2	ANALYSEPARAMETRE	76
5.3	MONITERINGSPROGRAM	78
6	UDTAGNING OG ANALYSE AF KERNEPRØVER	80
6.1	FRAKTURFELT	80
6.2	SANDSLIREFELT	81
6.3	BEREGNING AF MATRIXDIFFUSION	81
6.4	UDTAGNING AF SEDIMENTPRØVER TIL ANALYSE	83
6.4.1	<i>Analyser og test af analysemetoder til klorerede ethener i ler</i>	85
7	RESULTATER FRA GRUNDVANDS-MONITERING AF TESTFELTER	87
7.1	RESULTATER FRA FRAKTURFELT	87
7.1.1	<i>Spredning og omsætning af donor</i>	87
7.1.2	<i>Udvikling i redoxforhold</i>	88
7.1.3	<i>Anaerob deklorering</i>	89
7.1.4	<i>Spredning og vækst af bakterier</i>	90
7.1.5	<i>Opsummering på frakturfelt</i>	93
7.2	RESULTATER FRA GRUNDVANDSMONITERING AF SANDSLIREFELT	94
7.2.1	<i>Spredning og omsætning af donor</i>	94
7.2.2	<i>Udvikling i redoxforhold</i>	96
7.2.3	<i>Anaerob deklorering</i>	97
7.2.4	<i>Spredning og vækst af bakterier</i>	99
7.2.5	<i>Opsummering på sandslirefelt</i>	101
8	RESULTATER FRA KERNEPRØVER	102
8.1	RESULTATER FRA KERNEPRØVER UDTAGET I FRAKTURFELT I 2005 (5 MÅNEDER EFTER INJEKTION)	102
8.1.1	<i>Klorerede stoffer</i>	102
8.1.2	<i>Bromid og redoxparametre</i>	103
8.1.3	<i>Omsætning af donor</i>	105
8.1.4	<i>Spredning og vækst af bakterier</i>	105
8.1.5	<i>Tilbageholdelse ved sorption i moræner</i>	105
8.2	RESULTATER FRA KERNEPRØVER UDTAGET I FRAKTURFELT I 2006 (18 MÅNEDER EFTER INJEKTION)	107
8.2.1	<i>Klorerede stoffer</i>	107
8.2.2	<i>Bromid og redoxparametre</i>	110
8.2.3	<i>Omsætning af donor</i>	112

8.2.4	<i>Spredning og vækst af bakterier</i>	113
8.2.5	<i>Tilbageholdelse ved sorption i moræner</i>	114
8.3	RESULTATER FRA KERNEPRØVER UDTAGET I SANDSLIREFELT (18 MÅNEDER EFTER INJEKTION)	116
8.3.1	<i>Klorerede stoffer</i>	116
8.3.2	<i>Bromid og redoxparametre</i>	117
8.3.3	<i>Omsætning af donor</i>	118
8.3.4	<i>Spredning og vækst af bakterier</i>	119
8.3.5	<i>Tilbageholdelse ved sorption i moræner</i>	120
8.4	OPSUMMERING PÅ RESULTATER FRA KERNEPRØVETAGNING	121
9	OVERORDNET VURDERING AF AFVÆRGEMULIGHEDER	124
9.1	VURDERING AF STIMULERET REDUKTIV DEKORERING SOM AFVÆRGEMETODE I LEREN	124
9.2	INDSAT SOMRÅDE	126
9.3	TILFØRSELSMETODER	128
9.4	VALG AF DONOR OG MIKROORGANISMER	130
9.4.1	<i>Donorforbrug</i>	130
9.4.2	<i>Bakteriekultur</i>	130
9.5	APPLIKATION	130
9.5.1	<i>Donor</i>	130
9.5.2	<i>Injektion af donor</i>	131
9.6	ØKONOMI OG TIDSPERSPEKTIV	132
	REFERENCELISTE	135

BILAG

Bilag 1 Tegninger

Bilag 1.1 Geologiske profiler (vest-øst og sydvest-nordøst)

Bilag 1.2 Geologiske profiler for lag 2 (frakturefelt og sandslirefelt)

Bilag 1.3 Forureningens udbredelse (horisontalt og vertikalt)

Bilag 1.4 Kort der viser hvor der er udtaget j jordprøver i 2004-2005

Bilag 2 Resultater fra injektionstest

Bilag 3 Jordanalyser fra tidligere undersøgelser

Bilag 4 Borejournaler

Bilag 5 Præcisionsnivelement ved frakturering

Bilag 6 Datablade

Bilag 6.1 Donor (Newman Zone)

Bilag 6.2 KB-1 - bakteriekultur

Bilag 7 Analysemetoder og apparater

Bilag 8 Analyseresultater fra vandprøver

Sammenfatning

Denne rapport belyser muligheden for at anvende stimuleret *in situ* reduktiv deklorering som afværgeteknologi på en lerlokalitet i Odense. Indsatsområdet for undersøgelserne er moræneleraflejringer i dybdeintervallet ca. 4 - 8 m u.t.

Projektet har omfattet:

1. Forundersøgelser (undersøgelse af forhold omkring geologi, hydrogeologi, redox, forureningssammensætning og udbredelse af bakterier)
2. Treatability forsøg (laboratorieforsøg med anvendelse af forskellige kulstoftyper samt bakterietilsætning)
3. Pilotforsøg i 2 delområder. Oprensningsforsøget er sket i leraflejringer som et passivt system, dvs. med injektion af donor og bakterier ved start af forsøget
4. Forslag til afværge med stimuleret reduktiv deklorering i leren

Forundersøgelser

Forundersøgelserne viser, at lokaliteten er egnet som forsøgslokalitet til afprøvning af stimuleret reduktiv deklorering som afværgemetode i moræner:

- På grund af en samtidig forurening med skæreolie er der sket en nedbrydning af TCE, således at de væsentligste forureningskomponenter i dag er cis-diklorethylen (DCE) og vinylklorid (VC). Der er fundet indhold af klorerede opløsningsmidler op til ca. 240.000 µg/L.
- Redoxforholdene vurderes at være gunstige for den stimulerede reduktive deklorering med jern- sulfatreducerende forhold. De geokemiske forhold viser neutralt pH, moderat indhold af sulfat, bicarbonat, calcium og andre uorganiske komponenter. De geokemiske forhold vurderes ikke at skabe problemer.
- *Dehalococcoides* og ethen er tilstede i relativt høje koncentrationer, hvilket indikerer, at der er et potentiale for reduktiv deklorering.
- De hydrogeologiske undersøgelser viser, at indsatsområdet består af lavpermeable aflejringer af moræner. Det er derfor som udgangspunkt vanskeligt at injicere donor (kulstof) til grundvandszonen. I den øverste del af leren findes dog enkelte sandslirer, hvor donoren kan spredes. Fra ca. 6,5 m u.t. bliver leren mere hård og spredning af donor dermed meget vanskeligt.

Treatability forsøg

Resultaterne af laboratorieforsøgene viste, at der er et potentiale for at stimulere nedbrydning af TCE/*cis*-DCE ved tilsætning af elektron donor, idet der i hovedparten af forsøgene observeres nedbrydning af *cis*-DCE til VC og ethen. Forsøgene viser dog, at nedbrydningen vil forløbe relativt langsomt afhængig af, hvilken donor der tilsættes. På baggrund af de udførte forsøg er donorerne listet efter aftagende dekloreringsrate opstillet: ChitoremTM, HRCTM, laktat, propionat og Newman ZoneTM.

Tilsætning af bakteriekulturen KB-1TM sammen med elektrondonor sås at føre til fuldstændig nedbrydning af TCE/*cis*-DCE til ethen inden for en periode på 60 til 150 dage.

På baggrund af resultaterne fra laboratorieforsøgene samt en vurdering af de enkelte donorer (bl.a. ud fra økonomi og felterfaringer), blev det valgt at anvende en emulgeret sojaolie (Newman Zone) som donor til pilotforsøgene. Newman Zone er langsomt omsættelig, en relativ billig donor som kan opløses i vand. Den kan derfor injiceres gennem traditionelle filtersatte borer og dermed spredes i et relativt stort område.

Pilotforsøg

Pilotforsøget i moræneleren er udført som et "passivt system", dvs. med injektion af donor og bakterier ved start af forsøget. Pilotprojektet består af forsøg i to områder tæt på kildeområdet. I forsøgsområde 1 (frakturelt) er der tilsat donor og bakteriekultur gennem kunstige sandsprækker i lerjorden. Sandsprækkerne er udført ved hydraulisk frakturering. I forsøgsområde 2 (sandslirefelt) er der tilsat donor og bakteriekultur i moræneleren gennem traditionelle filtersatte borer. Som donor er i begge forsøgsområder anvendt emulgeret sojaolie iblandet ca. 4 % laktat (Newman Zone).

Resultater fra frakturelt

Etablering af kunstige sprækker ved hydraulisk frakturering

Det var hensigten at få etableret sprækker på ca. 1 cm tykkelse i henholdsvis 6 og 7,5 m's dybde og med en radius på ca. 2,5 m. Resultaterne af de udførte kontrolboringer viste overordnet, at udbredelsen af sprækkerne ikke var så homogene, som forventet. Det vurderes, at der er etableret sprækker i moræneleren i mindst 1-2 m fra frakturboringen, bortset fra i sydlig retning. Der er sandsynligvis ikke tale om deciderede sprækker med homogent farvet sand, men mere tynde spredte sprækker i flere niveauer hvoraf nogle sandsynligvis er knyttet til naturlige sandstriber (både vertikale og horisontale). Den nederste sprække i den hårde moræneler er den mest homogene og har den største udbredelse.

Grundvandsprøver

I frakturelt er der efter injektion af Newman Zone og KB-1 sket en betydelig udvikling i redoxforholdene fra jernreducerende forhold mod metanogene forhold. Efter 30-40 dage sås sulfat at være reduceret fra en koncentration på ca. 10-15 mgS/L til 0-1mgS/L, samtidig hermed sås begyndende metanproduktion, som fortsatte perioden ud. Som følge af tilsætning af Newman Zone sås en stigning i koncentrationen af fermenteringsprodukterne acetat og propionat. Mellem ca. 150 til 350 dage sås et markant fald i koncentrationen af fermenteringsprodukter samt NVOC, hvilket indikerer, at Newman Zone på dette tidspunkt er omsat.

Der er i monitoringsperioden sket en markant ændring i sammensætningen af klorerede ethener, så størstedelen af forureningskomponenterne i frakturen efter 150 dage er omsat til ethen. Efter 350 dage ses yderligere nedbrydning, idet forurenings sammensætningen på dette tidspunkt er domineret af ethan. Den ønskede deklorering af klorerede ethener har derfor i selve frakturen udviklet sig som forventet.

Stimulering med donor og bakterier medførte en signifikant stigning i antallet af specifikke nedbrydere (bakterier der kan nedbryde VC til ethen), idet koncentrationen af VC-reduktase steg fra 10^4 til 10^6 celler/L. Dette stemmer fint overens med resultaterne for de klorerede stoffer, der viser at forurenings sammensætningen efter ca. 90 dage domineres af VC og ethen.

På baggrund af resultaterne kan det konkluderes, at tilsætning af donor og bakterier i frakturfeltet har ført til en stimulering af nedbrydningen af klorerede ethener.

Kerneprøver

Kerneprøver udtaget efter 5 og 18 måneder efter donorinjektion viste en betydelig effekt i lermatrix af den stimulerede nedbrydning på indholdet af DCE og VC. Reaktionszonen var betydelig større efter 18 måneder end efter 5 måneder, hvilket indikerer, at reaktionszonen i lermatrixen vokser, efterhånden som donor/fermenteringsprodukter fra donor diffunderer længere ind i matrix, de specifikke nedbrydere spredes, og de klorerede ethener nedbrydes. Efter 5 måneder blev der således observeret komplet nedbrydning af cis-DCE og VC til ethen og ethan ca. 3 cm inde i lermatrix (samt lavere koncentrationer af cis-DCE og VC længere ind i matrix), og efter 18 måneder blev der observeret komplet nedbrydning af cis-DCE og VC til ethen og ethan op til 20-30 cm inde i lermatrix.

Der blev også i nogle kerne observeret en stigning i acetat-koncentrationen i kernerne som følge af donortilsætning.

Der er ikke observeret aftagende koncentrationer af sulfat i lermatrix, tværtimod. Årsagen er endnu uafklaret.

Der er konstateret et betydeligt antal specifikke nedbrydere i lermatrix, og nedbrydningen af DCE og VC foregår tilsyneladende uanset tilstedeværelsen af sulfat. Tilstedeværelsen af sulfat er således tilsyneladende ikke en begrænsende faktor for stimulering af reduktiv deklorering i leren. Betydningen af reduktion af jern i lermatrix er ikke nærmere belyst.

Overordnet viser resultaterne fra kernerne fra frakturfeltet meget gunstigere forhold for stimuleret reduktiv deklorering i moræner end forudset, og således at diffusionsbegrænsningen er af mindre betydning end forventet. Det bemærkes dog, at datamaterialet endnu er meget spinkelt.

Resultater fra sandslirefelt

Grundvandsprøver

I sandslirefeltet er der efter injektion af Newman Zone og KB-1 sket en betydelig udvikling i redoxforholdene fra jern-reducerende forhold mod sulfatreducerende til metanogene forhold. Udviklingen skyldes med stor sandsynlighed tilførslen af organisk stof i form af Newman Zone. Det har dog ikke været muligt at måle spredningen af donor, hverken ved analyse af

NVOC og fede syre eller ved udbredelse af tracer, hvilket sandsynligvis skyldes diffusion af fermenteringsprodukter og tracer fra de tynde sandslire ind i lermatricen. Sammenlignet med frakturfeltet er udviklingen i redoxforhold i sandslirefeltet forløbet væsentligt langsommere. For eksempel sås i sandslirefeltet først endt sulfatreduktion efter 150 til 350 dage i de fleste monitoringsfiltre sammenlignet med en 30-40 dages periode for tilsvarende observationer i frakturfeltet.

På trods af optimale redoxforhold for reduktiv deklorering ses efter godt 540 dage stadig ingen nedbrydning af de klorerede ethener, da både sammensætning af klorerede ethener og koncentrationerne af de forskellige klorerede ethener er forholdsvis konstante gennem hele monitoringsperioden. Koncentrationen af klorerede ethener er væsentligt højere i sandslirefeltet end i frakturfeltet, hvorfor der kræves en større omsætning før denne observeres i sammensætningen af de klorerede ethener. Grundet sandslirernes begrænsede tykkelse (<1-2 mm) kan den fraværende observation af udvikling endvidere skyldes diffusion ind og ud af lermatricen. Dette bevirker, at den udvikling, der faktisk sker, ikke kan ses på analyserne af vandprøverne, fordi diffusionen sker i samme hastighed som omsætningen af stoffer.

Allerede inden donorinjektion var der høje indhold af specifikke nedbrydere (bakterier) tilstede.

Sammenfattende må det konkluderes, at der på trods af gunstige redoxforhold samt tilstedeværelse af de rette deklorerende bakterier og i rette antal ikke er observeret anaerob deklorering med følgende koncentrationsreduktion i sandslirefeltet. De meget forskellige koncentrationsniveauer både i NVOC, fermenteringsprodukter, redoxparametre samt klorerede stoffer imellem forskellige filtre indikerer endvidere, at sandslirerne i sandslirefeltet ikke er direkte sammenhængende.

Kerneprøver

Der er ikke observeret nogen betydelig udvikling mht. nedbrydning af klorerede ethener i lermatrix efter 18 måneder i overensstemmelse med, at der ikke er set nogen betydelig udvikling i grundvandet.

Der er konstateret et betydeligt antal specifikke nedbrydere i såvel lermatrix som sandslirer i sandslirefeltet. Der er også konstateret indhold af ethen og ethan i lermatrix i sandslirefeltet, men der er ingen tendens til, at det er relateret til sandslirerne. Specifikke nedbrydere og nedbrydningsprodukterne ethen og ethan kunne dog tyde på, at der alligevel sker nogen nedbrydning.

Koncentrationsniveauet af klorerede ethener i sandslirefeltet er meget højt, hvilket kan gøre det vanskeligt at se effekten af nedbrydning.

Resultaterne fra sandslirefeltet viser, at spredningen af donor sandsynligvis ikke er sket, som forventet. Det kan ikke afvises, at donoren er spredt vertikalt op i det overliggende fyld eller horisontalt i det øvre sekundære magasin bort fra monitoringsboringerne.

Vurdering af stimuleret reduktiv deklorering som afværgemetode

På basis af de udførte forundersøgelser, treatability forsøg og pilotforsøg kan det konkluderes, at der er potentiale for at oprense kildeområdet på Rugårdsvej 234-238, Odense, som ligger i moræneler i 4-8 m's dybde med

stimuleret reduktiv deklorering. Pilotforsøgene viser, at i de frakturer, hvor der er konstateret donor, er der betydelige reaktionszoner ind i lermatrix, hvor der er observeret nedbrydningsprodukter – både fra de klorerede stoffer og den tilsatte donor, og specifikke nedbrydere. Det lader til at reaktionszonen vokser med tiden og efter 18 måneder er der konstateret en reaktionszone på 20-30 cm.

Det vurderes dog på forhånd, at det vil være vanskeligt at gennemføre en fuldstændig oprensning over en kortere årrække, men der vurderes at være gode muligheder for at lave en delvis oprensning af forureningen i leren, med relativt lave omkostninger - over en længere tidsperiode (ca. 10 år).

Den største udfordring for oprensning i leren, er at få spredt donor til de områder hvor forureningen findes, herunder til lermatrix.

I kapitel 9 er der givet et overordnet afværgeforslag som omfatter:

- Passivt system med flere injektioner af en langsomtfrigivende donor (fx emulgeret sojabønneolie)
- Injektion gennem kunstige sprækker i den hårde del af moræneleren og injektion gennem traditionelle filtre i den mere permeable del af leren

Der er givet forslag til 2 oprensningsscenarier, hvor scenarie 1 omfatter hotspotområdet, og scenarie 2 foruden hotspot også medtager område med moderate forureningsindhold.

Omkostningerne til oprensningen er ca. 1,2 mio. Kr for scenarie 1 og ca. 2 mio. Kr for scenarie 2.

Det vurderes at oprensningstiden vil være minimum 10 år.

1 Indledning

Denne rapport belyser muligheden for at anvende stimuleret *in situ* reduktiv deklorering som afværgeteknologi i lavpermeable aflejringer.

Der er i perioden februar 2005 til november 2006 gennemført et pilotforsøg på en forurenede lokalitet i Odense, der er forurenede med klorerede opløsningsmidler. Oprensningsforsøget er sket i leraflejringer som et passivt system, dvs. med injektion af donor og bakterier ved start af forsøget.

Undersøgelserne i denne rapport er udarbejdet og finansieret af Fyns Amt i et samarbejde mellem Institut for Miljø & Ressourcer ved Danmarks Tekniske Universitet, GeoSyntec Consultants og COWI A/S.

1.1 Baggrund

Fyns Amt har i samarbejde med Miljøstyrelsen igangsat et Teknologiprogram med henblik på at vurdere *in situ* reduktiv deklorering som afværgeteknologi i Danmark. Der er gennemført en opsamling af den viden, som nationalt og internationalt er tilgængelig om emnet, og der er udviklet en screeningsmodel til en indledende vurdering af oprensning med stimuleret *in situ* reduktiv deklorering på en given lokalitet (Jørgensen *et al.*, 2005). Modellen er blevet anvendt til at screene 13 lokaliteter på Fyn, som alle er forurenede med klorerede opløsningsmidler. Ud fra screeningen blev en lokalitet i Odense (Rugårdsvej 234-238) udvalgt som en potentiel velegnet lokalitet til afprøvning af metoden.

Der er efterfølgende i 2004-2005 udført forundersøgelser på denne lokalitet mhp. dimensioneringsgrundlag for 2 pilotprojekter henholdsvis i lerjorden (lerprojektet) og i et underliggende sandlag (sandprojektet). Disse undersøgelser omfattede forhold omkring hydrogeologi, geokemi, mikrobiologi, grundvandsmodellering samt laboratorieforsøg til valg af elektrondonor og bakteriekultur.

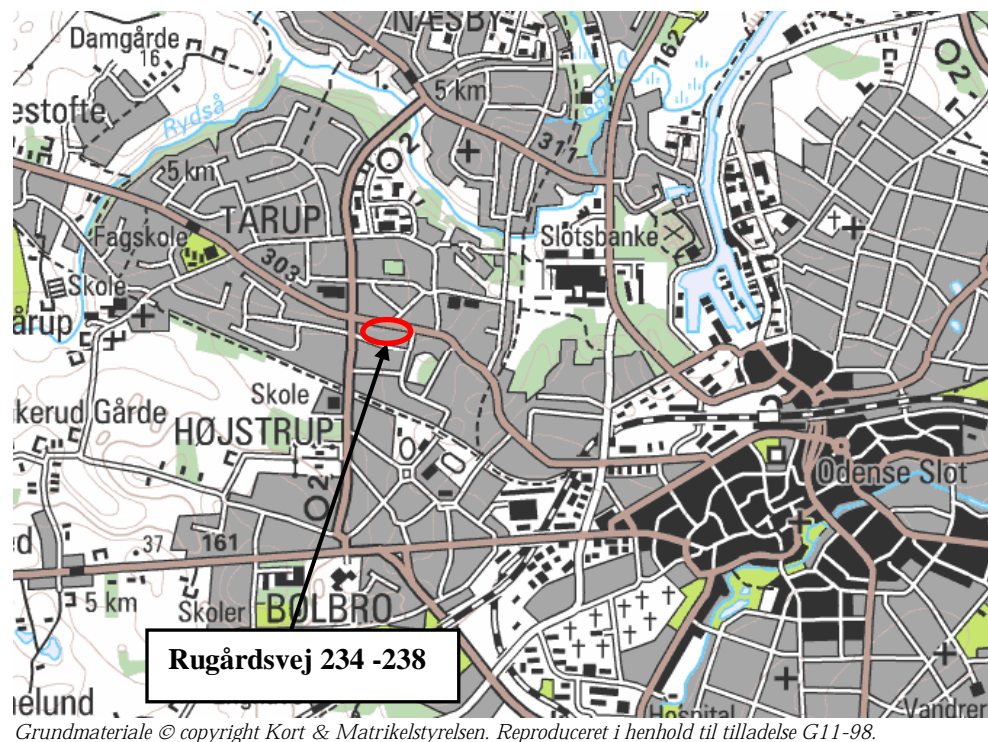
Forundersøgelserne for sandprojektet er afrapporteret i Jørgensen *et al.* (2006a). Selve opremsningsforsøget i sandprojektet er afrapporteret i Jørgensen *et al.* (2006b). Nærværende rapport beskriver resultaterne af lerprojektet. Det bemærkes, at disse undersøgelser alene er finansieret af Fyns Amt og ikke indgår under Miljøstyrelsens Teknologiprogram. Placering af lokaliteten i Odense fremgår af figur 1.1.

1.1.1 Design af afværge med stimuleret reduktiv deklorering

Ved feltoprensninger opereres der med aktive og passive systemer (Jørgensen *et al.*, 2005). Ved aktive systemer bliver grundvand oppumpet fra det forurenede magasin, tilsat elektrondonorer (og evt. bakteriekulturer) og reinjiceret i behandlingsområdet. Aktive systemer kan anvendes i aflejringer med god hydraulisk ledningsevne som sand-/grusaflejringer.

Passive systemer fungerer enten med etablering af en biobarriere eller ved gennemførsel af én eller flere injektioner af donor i behandlingsområdet.

Passive systemer er generelt simple at implementere end aktive systemer, men der er ingen hydraulisk kontrol, og der må forventes en længere oprensningstid. Fordelen ved passive systemer er, at disse også kan anvendes i lavpermeable aflejringer.



Grundmateriale © copyright Kort & Matrikelstyrelsen. Reproduceret i henhold til tilladelse G11-98.

Figur 1.1 Oversigtskort med placering af Rugårdsvej 234-238 i Odense

1.2 Formål

Formålet med pilotforsøget er at belyse, om det er muligt at oprense de lavpermeable aflejringer på Rugårdsvej 234-238 i Odense med stimuleret *in situ* reduktiv deklorering, herunder at vurdere potentialet ved anvendelse af hydraulisk frakturering.

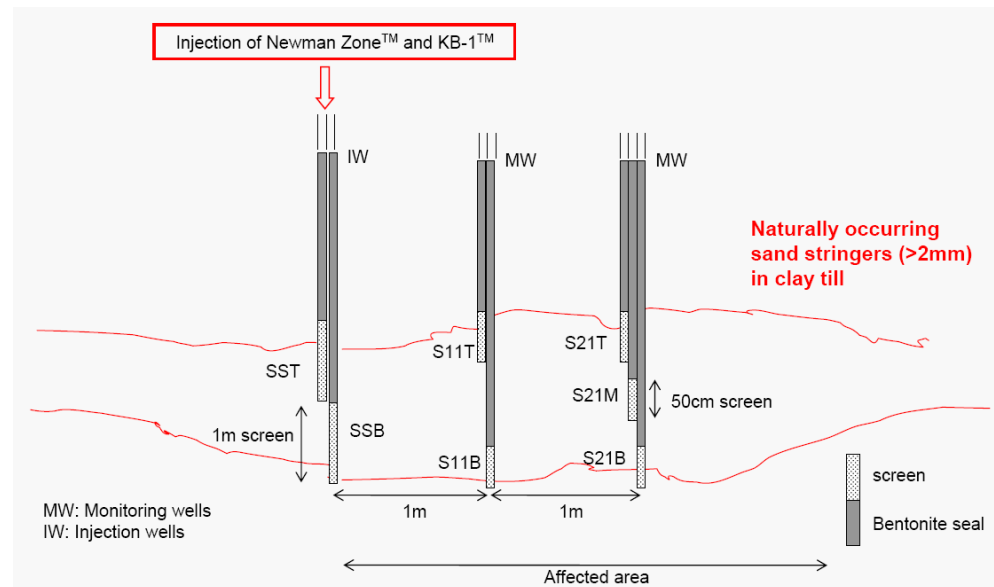
1.1 Strategi

Projektet har omfattet:

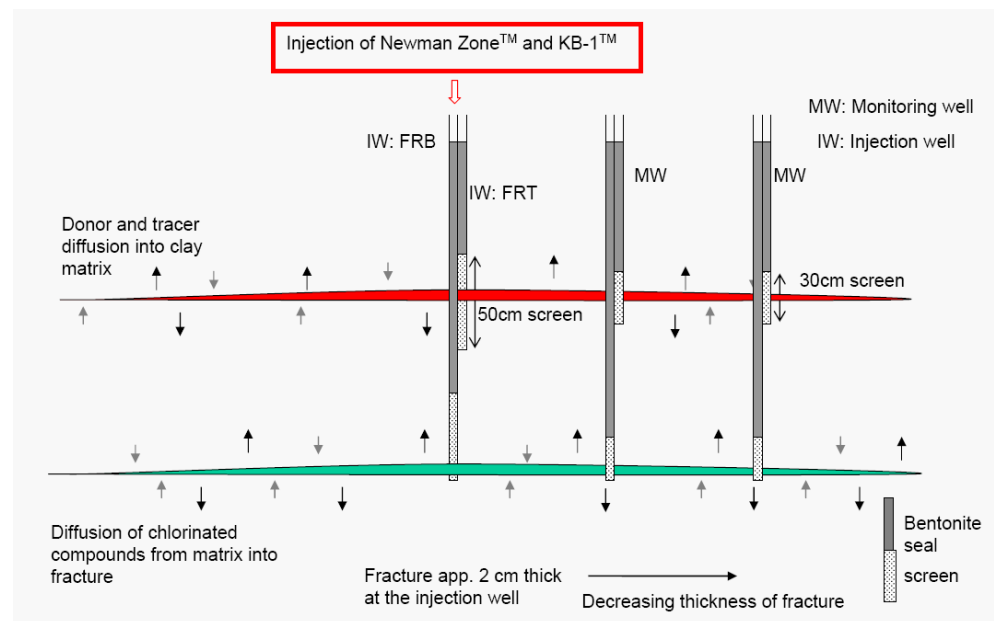
- Forundersøgelser (undersøgelse af forhold omkring geologi, hydrogeologi, redox, forureningssammensætning og udbredelse af bakterier) - se kapitel 2
- Treatability forsøg (laboratorieforsøg med anvendelse af forskellige kulstoftyper samt bakterietilsætning) - se kapitel 3
- Oprensningsforsøg (pilotforsøg) i 2 delområder. Pilotforsøget er sket i leraflejringer som et passivt system, dvs. med injektion af donor og bakterier ved start af forsøget - se kapitel 4 - 8
- Vurdering af afværge med stimuleret reduktiv deklorering i leren - se kapitel 9

Pilotforsøget har bestået af et passivt system med forsøg i to områder tæt på kildeområdet. I forsøgsområde 1 er der tilsat donor og bakteriekultur i naturlige sandslirer i moræneleren (øvre sekundære magasin) gennem traditionelle filtersatte boringer (sandslirefelt). I forsøgsområde 2 er der tilsat donor og bakteriekultur gennem kunstige sandfyldte sprækker i lerjorden. De kunstige sprækker er dannet ved hydraulisk frakturering (frakturfelt).

I begge testfelter er tilsat emulgeret sojaolie (Newman Zone) iblandet ca. 4 % laktat som donor. Newman Zone er en langsomtfrigivende donor. Til vurdering af oprensningseffekt er der etableret en række monitoringsboringer til udtagning af vandprøver. Desuden er der udtaget kerneprøver til vurdering af oprensningseffekten i lermatrix. Figur 1.2 viser en principskitse af "sandslirefelt" og figur 1.3 en principskitse af "frakturfelt".



Figur 1.2 Principskitse af sandslirefelt



Figur 1.3 Principskitse af frakturfelt

1.3 Relation til andre projekter

Som beskrevet i afsnit 1.1 sker der sideløbende et oprensningsforsøg på Rugårdsvej 234-238 i det underliggende mellemste sekundære sandmagasin i dybdeintervallet fra ca. 11 - 12 m u.t (sandprojektet).

Pilotforsøget i sandmagasinet er udført som et "aktivt system", dvs. med oppumpning og recirkulation af grundvand og donor. Pilotprojektet er opstartet i november 2005 og blev afsluttet i august 2006. Som donor blev der anvendt laktat. Fra marts 2007 er oprensningen overgået til et passivt system med injektion af en langsomfritgivende donor (Newman Zone).

Beskrivelse af pilotprojekt for sandprojektet fremgår af Jørgensen *et al.* (2006b).

2 Lokaliteten

2.1 Beskrivelse af lokaliteten

Rugårdsvej 234-238 har tidligere været anvendt til maskinfabrik:

- 1951 - 1979: H. E. Christiansens Maskinfabrik A/S
- 1979 - 1989: Maskinfabrikken Hymo A/S (smede- og maskinværksted)

Fra 1989 er bygningerne udlejet til forskellige lejere (håndværkere mv.)

Der har været anvendt TCE på virksomheden siden midt i 1950-erne. Da produktionen var størst, var TCE-forbruget på ca. 900 kg/måned svarende til ca. 10 tons om året. På virksomhederne har der også været anvendt olieprodukter til smøring og opvarmning.

Der er sket forurening med skæreolie og TCE flere steder på lokaliteten. Den største forurening er sket på Rugårdsvej 234. Her er udlagt drejespåner med olieforurening og TCE-holdigt slam fra affedtningsanlæggene på ubefæstet udendørs areal.

Undersøgelser frem til 2003 viser en kraftig jord- og grundvandsforurening ned til ca. 15 m's dybde, primært med nedbrydningskomponenterne *cis-DCE* og i mindre grad VC (Fyns Amt, 2003).

Der er tidligere gennemført oprensningstiltag på lokaliteten:

- i 1973 blev der gennemført en frivillig, delvis oprensning af olieprodukter på ejendommen. Oprensningen blev gennemført, fordi naboerne havde klaget over olie. Der foreligger ikke oplysninger om, hvor store mængder olieforurenede jord, der blev fjernet
- i 1991 blev der gennemført en frivillig oprensning af en del af olieforureningen af den nuværende ejer A. Hesselballe. Der blev bortkørt ca. 400 m³ forurenede jord til Stige Ø Losseplads
- i 1994 gennemførte Fyns Amt en oprensning på ejendommen Rugårdsvej 234 og på naboarealer mod sydøst, se figur 2.1. Der blev bortgravet ca. 4.500 tons olie- og TCE-forurenede jord. I kildeområdet blev der oprenset TCE forurening ned til ca. 8 m's dybde (se figur 2.1). Ved oprensningen blev der dog efterladt en betydelig restforurening i både jord og grundvand. Restforureningens størrelse er jf. Fyns Amt (2003) skønnet til ca. 100 kg klorerede opløsningsmidler i et jordvolumen på ca. 10.000 tons, heraf findes mere end 95 % af forureningsmassen i et jordvolumen på ca. 5.000 tons.



Figur 2.1 Oversigtskort med Tidligere oprensningsområde

2.2 Geologi og hydrogeologi

2.2.1 Geologi

Ejendommen ligger i kote 12-14 m/DVR 90. Terrænet hælder svagt mod syd ned mod et tidligere vandløb umiddelbart syd for ejendommen. Vandløbet, der blev rørlagt i 1952-53, kloakerer nu ejendommene i området ved lokaliteten.

Landskabsmæssigt ligger ejendommen på en moræneflade mellem flere tunneldale. Tunneldalene hører til Langesø Tunneldalsystem, der består af fire vestnordvest til østsydøst orienterede dalstrøg. Dalene med bl.a. Stavids Å og Ryds Å er nederoderet i den sydlige del af en stor nordfynsk moræneflade kaldet Sletten. Den regionale geologi viser ca. 25-30 m moræneler, der overlejrer 5-15 m smeltevandssand. Laget af smeltevandssand er delvist indlejret i moræneleren. Laget af smeltevandssand har en meget stor horisontal udstrækning (flere km²) og udgør det primære magasin i området, bl.a. for Tarup vandværk 400 m nord for ejendommen. Den kvartære lagserie går ned til ca. kote - 40 m/DVR 90.

Lokalt på Rugårdsvej 234-238 er der fundet 1-2 m fyld (i det tidligere oprensningsområde dog op til 8 m). Lagfølgen under fyldlaget vurderes at være moræneler ned til ca. 30-35 m's dybde med indlejring af smeltevands-aflejringer af sand, silt og ler. Der er generelt fundet sandslirer i moræneleren helt ned til det primære magasin, som nord for Rugårdsvej er truffet i 33 m's dybde i boring B405. Den typiske lagfølge på Rugårdsvej 232-234 er vist i tabel 2.1.

Tabel 2.1 Typisk Geologisk lagfølge på Rugårdsvej 232-234

Lag	Beskrivelse	Dybdeniveau	Lagtykkelse
1	Fyld	0-4 m u.t.	2-4 m
2	Moræneler med vekslende indslag af smeltevandsand. I den øvre del er moræneleren sandet med tynde sandlag og sandstriber (øvre sekundære magasin ØS). Mod nord (Rugårdsvej 232) findes et egentligt sandlag med tykkelse på op til 4 m. Den nedre del af moræneleren er typisk meget hård og virker tør (uden sandstriber)	2- 8 m u.t.	4-8 m
3	Smeltevandssilt eller -ler	8-10 m u.t.	1-4 m
4	Smeltevandssand, fint-mellemkornet (mellemste sekundære magasin, MS)	10-15 m u.t.	½ - 1 m
5	Smeltevandssand, fint-mellemkornet (nedre sekundære magasin, NS)	16 - 20 m u.t.	½ - 1 m
6	Moræneler ned til ca. 30-35 m u.t. med vekslende indslag af smeltevandssand	10-35 m u.t.	ca. 20 m
7	Smeltevandssand (primære magasin)	30-40 m u.t.	5-15 m

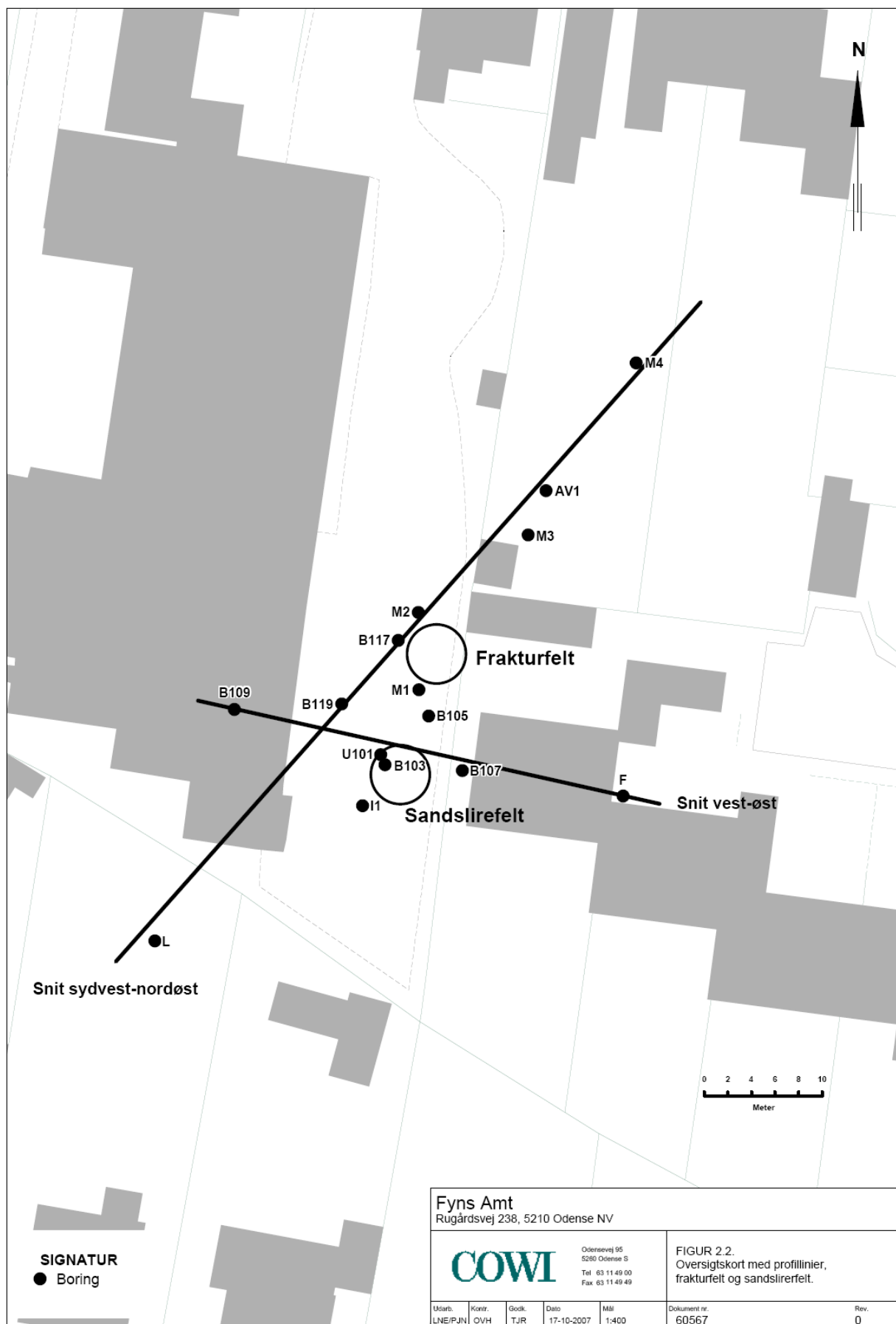
På grundlag af borerne, der er udført i forbindelse med lerprojektet (se kapitel 4), er der opnået et detaljeret kendskab til moræneleren (lag 2) i de to testfelter. I tabel 2.2 ses den typiske lagfølge fra top til bund af moræneleren.

Tabel 2.2 Typisk Geologisk lagfølge 0-8 m u.t. i testfeltene på Rugårdsvej 234

Lag	Beskrivelse	Dybdeniveau	Lagtykkelse
1	Fyld	0-3,5 m u.t.	3,5 m
2a	Moræneler med enkelte tynde sandstriber, kalkholdig, gråbrun, tør . I sandfeltet er der stedvis truffet våde sandstriber i den øverste ½ m	3,5-4,8 m u.t.	1,3 m
2b	Moræneler sandet med vekslende indslag af tynde sandlag og sandstriber (øvre sekundære magasin ØS), fugtig/våd	4,8-5,8 m u.t.	1 m
2c	Moræneler med enkelte sandstriber, kalkholdig, fast/sej, grå, våd/ fugtig/tør. I sandfeltet er der stedvis truffet sandede partier og sandstriber i dette lag (få centimeter tykke). Laget udgør derfor en del af det øvre sekundære magasin i sandfeltet	5,8-6,3 m u.t.	0,5 m
2d	Moræneler kalkholdig, fast/hård, grå, tør	6,3-8,1 m u.t.	0,8 m

Der er optegnet to geologiske profiler for lag 1-4 på lokaliteten; hhv. vest-øst og sydvest-nordøst. Placeringen af profilerne er vist på figur 2.2. På figur 2.3 ses profilet sydvest-nordøst. Begge profiler er vedlagt i bilag 1.1.

Der er endvidere optegnet 3 geologiske profiler for lag 2; hhv. 1 profil vest-øst i frakturfeltet og 2 profiler sydvest-nordøst og syd-nord i sandslirefeltet. Profilerne er vedlagt i bilag 1.2.



Figur 2.2 Oversigtskort med profilinjer, frakturfelt og sandslirfelt

1.3.1 Hydrogeologi

Ved de gennemførte undersøgelser er der fundet tre sekundære grundvandsmagasiner, som beskrives herunder:

Øvre sekundære magasin

Fra ca. 3 - 6,5 m u.t. er der konstateret et øvre sekundært magasin. På Rugårdsvej 234 udgøres magasinet typisk af tynde vandførende sandstriber i moræneleren. Mod nordøst på Rugårdsvej 232 udgøres magasinet af et egentligt sandlag med tykkelse på op til 4 m. Magasinet er spændt med potentiale ca. 1-3 m u.t. svarende til ca. kote 10,5 - 12,5 m/DVR 90.

Gradienten på grundvandsspejlet varierer fra ca. 20 ‰ på den nordlige del af Rugårdsvej 234 til ca. 40 ‰ på den sydlige del af Rugårdsvej 234.

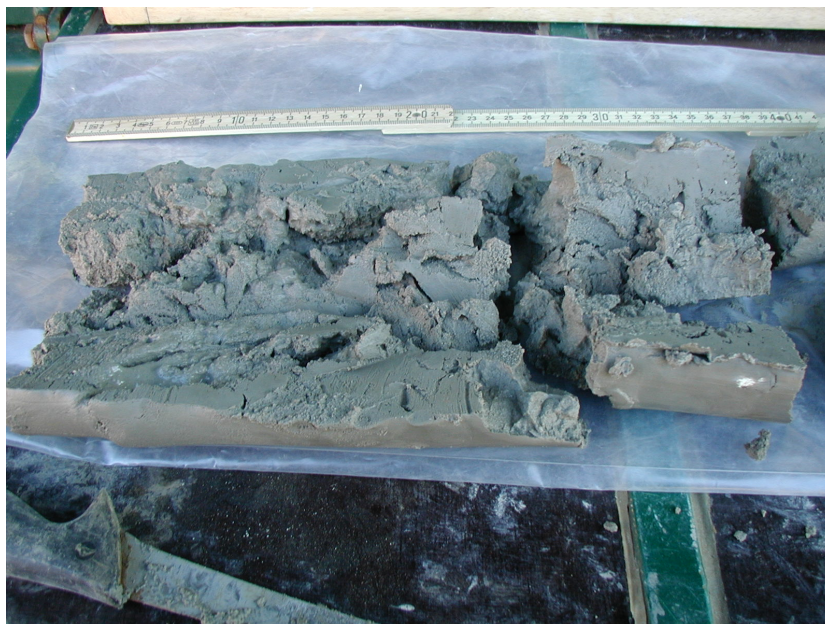
Strømningsretningen er på baggrund af pejlinger vurderet til at være i syd-sydøstlig retning, jf. potentialekort i fig. 2.6. Der er en nedadrettet gradient mod dybereliggende magasiner.

Jf. afsnit 2.2.1 er der i testfelterne et detaljeret kendskab til moræneleren og dermed udbredelsen af det øvre sekundære magasin. Som det fremgår af tabel 2.2, findes det øvre sekundære magasin i testfelterne typisk 4,8-5,8 m u.t. (lag 2b). Magasinet består her overvejende af meget tynde sandstriber. De fleste af sandstriberne er fra mindre end 1 mm til få millimeter tykke og ses ved, at moræneleren "brækker" i disse sandstriber/sprækkeflader, - se foto i figur 2.4. Hyppigheden af sandstriber er meget varierende, men vurderes i testfelterne gennemsnitligt at være i størrelsesordenen 2-10 stk. pr. ½ m.



Figur 2.4 Foto af kerneprøve (A-rør) fra det øvre sekundære magasin i sandslirefeltet. Der ses to tynde men tydelige, våde sandslirer.

I sandfeltet er der dog stedvis lidt tykkere sandstriber (få centimeter) eller mere sandede partier i 5,8-6,3 m u.t. (lag 2c i tabel 2.2). Eksempel herpå ses på foto i figur 2.5.



Figur 2.5 Foto af kerneprøve (A-rør) fra boring S22B 6,0-6,5 m u.t. (lag 2c). Der ses en kraftig, lodret sandstriben.

Sandstriberne, som udgør det øvre sekundære magasin, er sandsynligvis knyttet til sprækkesystemer i moræneleren, da orienteringen kan være både horisontal og vertikal.

Mellemste sekundære magasin

Fra ca. 10-14 m u.t. er der konstateret et udbredt sekundært magasin bestående af sand (fin-grov) og grus. På Rugårdsvej 234 er magasinet overvejende sandet og varierer fra stedvis kun at bestå af tynde sandlinser i moræneleren til et ca. 1 m tykt sandlag. Mod nordøst på Rugårdsvej 232 er magasinet tyndere (ca. 0,5 m tykt) men mere grovkornet (sand, grus og sten). Magasinet er spændt med potentiale ca. 3 - 4 m u.t. svarende til kote ca. 10 m/DVR 90 på Rugårdsvej 234. I nedstrøms retning falder potentialet ned til kote 7 m/DVR 90 ved Rugårdsvej/Rørs Alle. Gradienten på grundvandsspejlet er ca. 10-15 ‰ ved kildeområdet. På Rugårdsvej 232, hvor magasinet er mere grovkornet, er gradienten mindre (ca. 1-5 ‰). På grundlag af pumpeforsøg ved M3 og AV1 er transmissiviteten her vurderet at være i størrelsesordenen $7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Miljøstyrelsen, 2006a). Transmissiviteten i kildeområdet vurderes at være i størrelsesordenen en faktor 10 lavere. Strømningsretningen er nordøstlig ved Rugårdsvej 234-238. På Rugårdsvej 232 er strømningsretningen mere østlig. I kildeområdet på Rugårdsvej 234 er der en nedadrettet gradient mod det primære magasin.

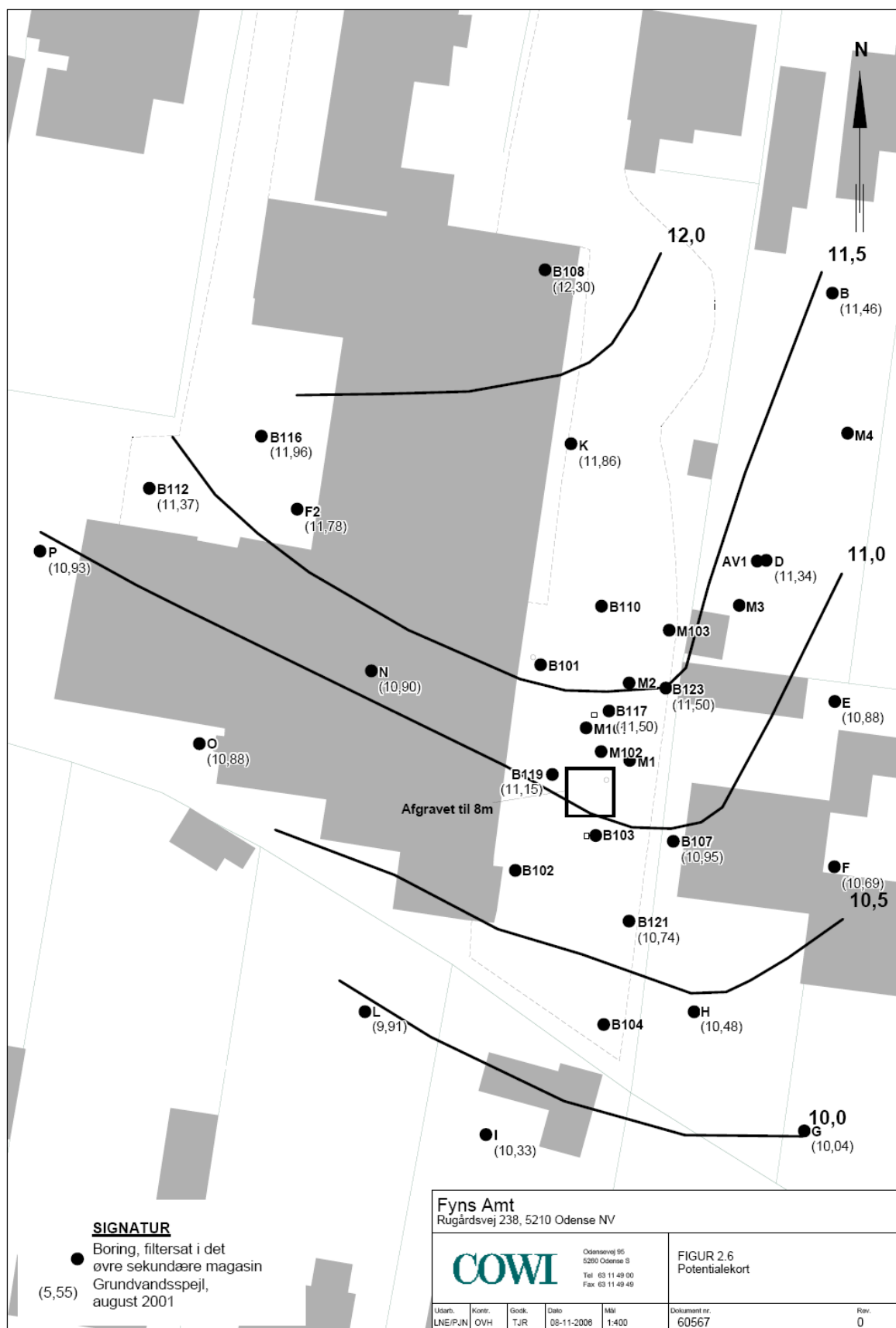
Nedre sekundære magasin

Der er fundet et dybereliggende sandlag omkring 16-20 m's dybde med en tykkelse på ca. 1 m. Magasinet står i god hydraulisk kontakt med det mellemste sekundære magasin. Strømningsretningen er den samme som for det mellemste sekundære magasin. Magasinet indgår ikke i pilotforsøget og omtales ikke yderligere i denne rapport.

Primære magasin

Det primære magasin i området udgøres af smeltevandssand fra ca. kote -17 til ca. -25 m/DVR 90. Magasinet er spændt, og potentialet er ved Rugårdsvej 234-238 (boring B405) i kote ca. +9 m/DVR 90. Strømningsretningen er i

nordøstlig retning, styret dels af grundvandsindvindingen ved Tarup Vandværk, og dels af recipienten - Stavids Å/Odense Fjord.



Figur 2.6 Potentialkort for det øvre sekundære magasin, august 2001. Der er tilsvarende potentialmålinger for april 2002 og marts 2005. disse viser en tilsvarende sydsydøstlig strømningsretning.

2.3 Hydrauliske test

2.3.1 Baggrund og formål

I forbindelse med forundersøgelserne er der udført følgende hydrauliske undersøgelser i det øvre sekundære magasin:

- Prøvepumpning i AB1
- Injektionstest i U101, B117-kort og B123-kort

Formålet med udførelse af prøvepumpning var at vurdere magasin-sammenhænge i det øvre sekundære magasin. Formålet med injektionsforsøget har været at undersøge mulighederne for injektion af grundvand til det øvre sekundære magasin med henblik på at belyse muligheden for tilsætning af donor og bakteriekultur.

2.3.2 Prøvepumpning

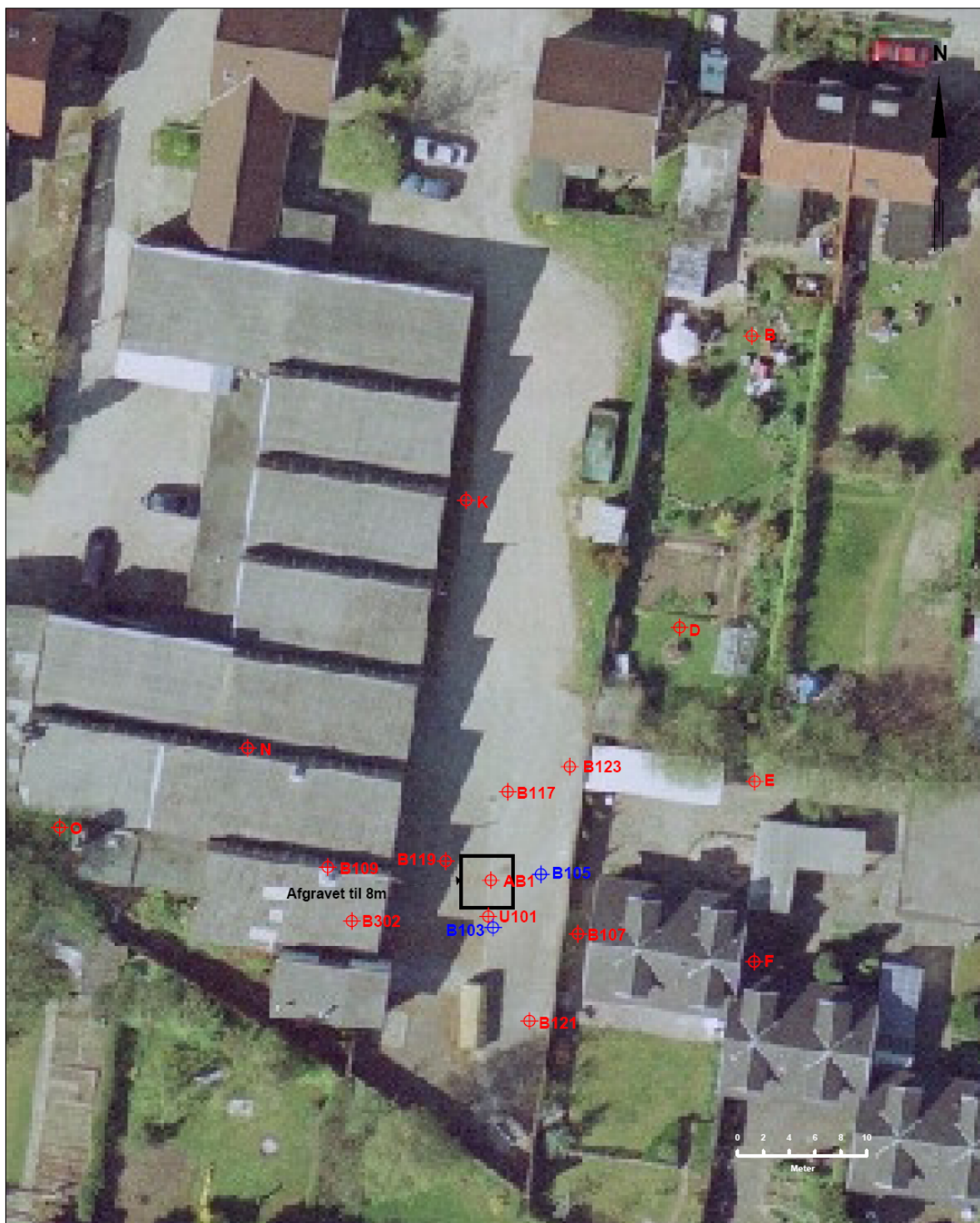
Der er udført pumpeforsøg på boring AB1 den 30. oktober 2004. AB1 er filtersat 3-8 m.u.t i det 8 m tykke fyldlag fra udgravningen i kildeområdet /1/. Boringen står derfor i direkte kontakt til grundvandet i fyldsandet (frit grundvandsspejl).

Der er installeret dataloggere i AB1 og i 3 observationsboringer; boring B117, B119 og B121 i det øvre sekundære magasin. Desuden blev der håndpejlet i udvalgte boringer, se tabel 2.3. Placering af boringer er vist på figur 2.7.

Fra AB1 blev der startet med at pumpe med fuld ydelse fra MP1-pumpen (21 l/min). Dette forårsagede imidlertid en meget stor sænkning i AB1, og pumpens ydelse blev derefter nedjusteret til 5.5 l/min, idet det blev vurderet, at denne ydelse ville give en sænkning svarende til ca. en halvering af vandstanden i AB1. Efter at have kørt med denne ydelse i en time var vandstanden imidlertid sænket til under pumpens dybde, og intet vand blev pumpet op. Mod forventning var der altså ikke fundet et stabilt ydelsesniveau for boringen. Efter vandstandssænkningen til 6,5 m.u.t. tog det 1 time og 45 min at regenerere vandstanden i AB1 til 4,90 m.u.t. Herefter blev det forsøgt at finde en pumpeydelse, der ville stabilisere vandstanden til omkring en halv sænkning af vandspejlet; dette viste sig at være ved en ydelse på ca. 1 l/min. Pumpen kørte med denne ydelse i en time. Figur 2.8 viser sænkning i AB1 og i de 3 observationsboringer, hvor der var opsat dataloggere.

Tabel 2.3 Resultater fra pumpeforsøg i AB1 i det øvre sekundære magasin (håndpejlinger)

Boring nr.	Filtersætning	Dybde	Afstand fra AB1	Maksimal sænkning	Geologi
Enhed	m u.t.	m	m	m	
B103-kort	1-3	3	3,7	0,04	Fyld
B105-kort	1-4	4,5	3,9	0,08	Fyld
B117-kort	5-6	6,5	7,0	0,05	Moræneler
B119-kort	4,5-5,5	6,5	3,8	0,48	Moræneler
B121	5-7	7	11,3	0,02	Moræneler
B123-kort	5,5-6,5	6,5	10,7	0,07	Moræneler
U101	6-7	7	2,8	0,72	Moræneler



Signatur

- ⊕ Boring, filtersat i det øvre sekundære magasin
- ⊕ Boring, filtersat i fyldlag

Fyns Amt

Rugårdsvej 238, 5210 Odense NV

COWI

Odensevej 95
5260 Odense S
Tel 63 11 49 00
Fax 63 11 49 49

Oversigtskort med boringer
filtersat i det øvre
sekundære magasin.

Udarb.
TJR/PJN

Kont.
OVH

Godk.
TJR

Dato
28-11-2008

Mål
1:400

Dokument nr.
60567

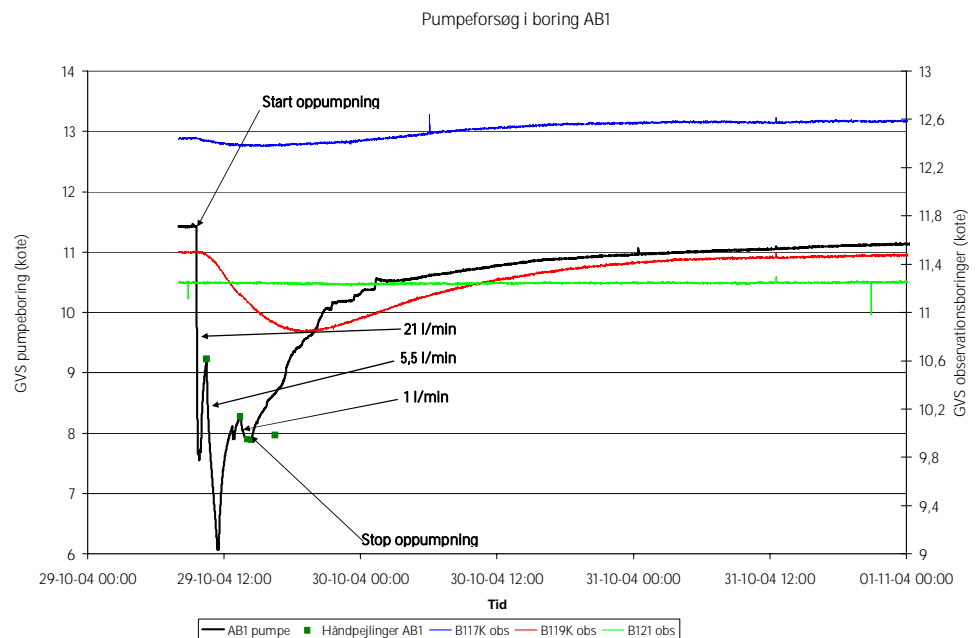
Rev.
0

Figur 2.7 Oversigtskort der viser boringer i det øverste sekundære magasin samt i overliggende fyldlag

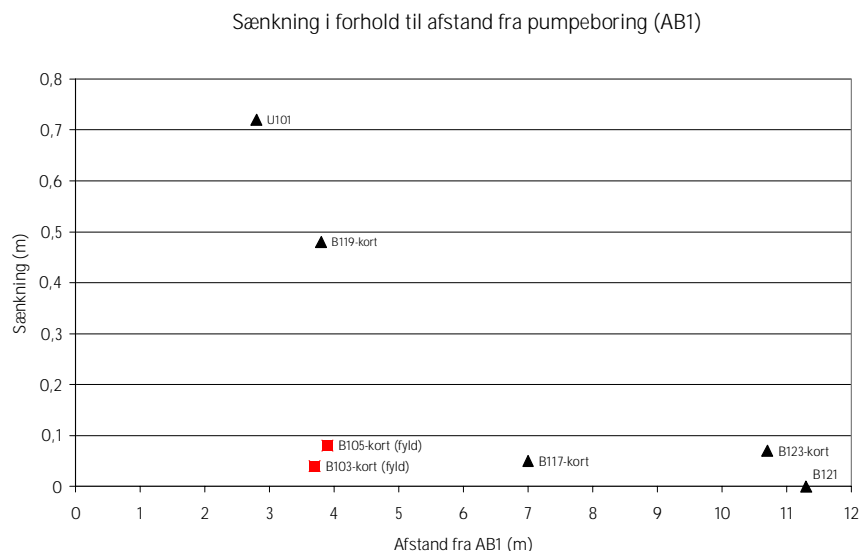
Resultaterne af pumpeforsøget viser, at AB1 efter dræningen af fyldlaget kun er meget lidt ydende.

Den maksimale sænkning som funktion af afstanden til AB1 er vist på figur 2.9. Der ses en tydelig påvirkning i de nærmeste borer (B119 - 0,48 m og U101 - 0,72 m). For de 2 borer, som er filtersat i fylden over det øvre sekundære magasin (B103 og B105), ses kun en lille påvirkning, selvom de kun er placeret ca. 4 m fra pumpeboringen. Det skyldes, at der først skal ske en dræning af fyldlaget (frit magasin), før der sker nogen væsentlig sænkning. I de øvrige observationsboringer i moræneleren var sænkningen mindre end 0,1 m. Samlet viser forsøget en tydelig påvirkning i moræneleren i en afstand på 3-4 m fra pumpeboringen. I en afstand større end 7 m ses ingen tydelig påvirkning.

Det er ikke muligt at anvende dataene fra prøvepumpningen på AB1 til bestemmelse af hydrauliske parametre for det øvre sekundære magasin, da der ikke er anvendt konstant pumpeydelse.



Figur 2.8 Pumpeforsøg ab1 den 30. oktober 2004



Figur 2.9 Sænkning i observationsboring i forhold til afstand fra pumpeboring (AB1). De sorte trekanter viser boringer som er filteret i moræneler og de røde firkanter viser boringer som er filteret i det overliggende fyldlag.

2.3.2 Injektionstest

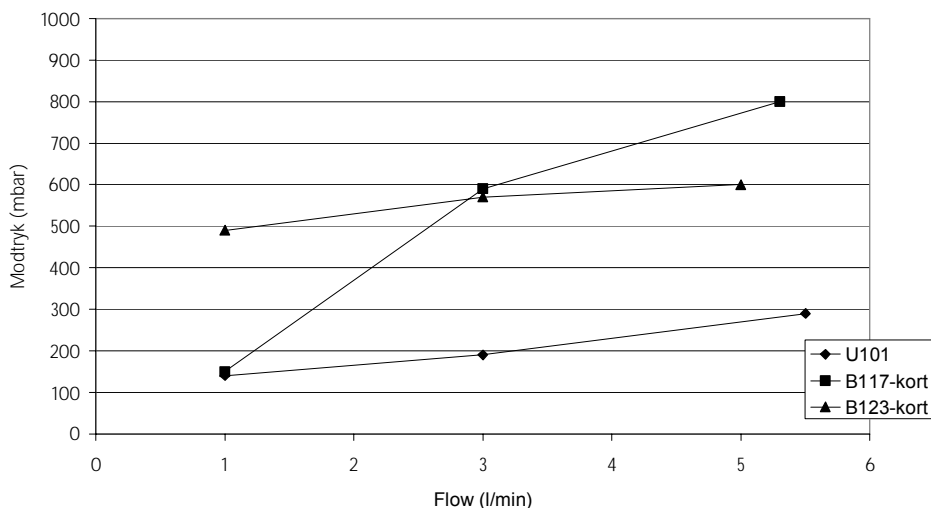
Der er foretaget injektionstest på 3 boringer filteret i det øvre sekundære magasin (forsøg 1: U101, forsøg 2: B117-kort og forsøg 3: B123-kort).

Boring B117-kort og B123-kort var eksisterende boringer fra tidligere undersøgelser (Fyns Amt, 2003), mens boring U101 blev etableret i forbindelse med forundersøgelserne i 2004-2005. Det vurderes, at boring B117 og B123 ikke er så velegnede til testen som U101, da der kan være sket en vis tilklokning af de gamle boringer.

Ved injektionsforsøgene er rent vand injiceret i boringerne under tryk. Injektionstestene på boringerne er forsøgt foretaget med en trinvis varieret injektionsydelse, hvor der over 3 trin er injiceret med ydelser på hhv. 1, 3 og 5 l/min. Varigheden af hvert trin var omkring 15 minutter. Under hele injektionsforløbet er et udvalgt antal nærliggende observationsboringer blevet pejlet hvert 5. minut, og injektionsflowet samt modtrykket i injektionsboringen er samtidig blevet registreret. Resultaterne af injektionstestene fremgår af bilag 2.

Figur 2.10 viser modtrykket i injektionsboringerne som funktion af injektionsflow. Det fremgår, at det i alle boringerne er muligt at injicere op til 5 l/min med et modtryk under 1000 mbar. Ved injektion af 3 l/min er det maksimale modtryk 600 mbar og ved injektion af 1 l/min under 500 mbar.

Injektionsforsøg i øvre sekundære magasin



Figur 2.10 Resultater af injektionstest i øvre sekundære magasin

Tabel 2.4 viser påvirkning af potentialet i de udvalgte observationsboringer. Følgende ses af pejlingerne:

- I forsøg 1 ses ingen tydelig påvirkning af observationsboringer ved injektion i U101. Det var overraskende, at der ikke var nogen påvirkning i B103, der kun står 0,9 m fra U101. Det tyder på, at der kan være lækage ind mod den tidligere udgravning ved AB1
- I forsøg 2 ses en tydelig stigning i potentialet i B123, som står ca. 5 m fra injektionsboringen (B117)
- I forsøg 3 ses ingen stigning i potentialet i de 2 observationsboringer

Tabel 2.4 Resultater fra injektionsforsøg

Boring	Filtersætning (m u.t.)	Geologi	Forsøg 1 1)	Stigning (cm)	Forsøg 2 1)	Stigning (cm)	Forsøg 3 1)	Stigning (cm)
B103-kort	1-3	Fyld	obs - 0,9 m	0	-	-	-	-
B105-kort	1-4	Fyld	obs - 5,2 m	1	-	-	obs - 8,6 m	0
B117-kort	5-6	Moræneler	-	-	Injektion	-	obs - 5,2 m	0 ²⁾
B119-kort	4,5-5,5	Moræneler	obs - 5,4 m	1	obs - 7,2 m	0	-	-
B123-kort	5,5-6,5	Moræneler	-	-	obs - 5,2 m	34	Injektion	-
U101	6-7	Moræneler	Injektion	-	-	-	-	-

obs: observationsboring

1): angiver afstand fra injektionsboring

2): der blev observeret fald i potentialet, hvilket skyldtes, at potentialet ikke var retableret fra tidligere injektionsforsøg i denne boring

På baggrund af de udførte injektionstest vurderes det, at mulighederne for injektion af en donor i det øvre sekundære magasin er rimelige. Det vurderes muligt at injicere ca. 1 l/min i hver boring med et modtryk under 500 mbar. Forsøgene er lavet inden for en kort periode. Ved længere tids injektion vil modtrykket i formationen sandsynligvis blive større. Påvirkningsradius vil variere afhængig af de geologiske forhold, men det vurderes ikke urealistisk at opnå en påvirkningsradius på ca. 3 - 4 m. Der må dog forventes en noget uens spredning, som vil afhænge af udbredelse af sandstriberne.

2.4 Jord og grundvandsforurening

I dette afsnit gives en kort beskrivelse af forureningsforholdene i jorden i kildeområdet (knyttet til leraflejringerne) samt grundvandsforureningen i det øvre sekundære magasin. For en mere uddybende beskrivelse af jord- og grundvandsforureningen i moræneleren henvises til Fyns Amt (2003).

Tegninger fra tidligere undersøgelser Fyns Amt (2003) med hhv. den vertikale og horisontale forureningsudbredelse er vedlagt i bilag 1.3.

2.4.1 Jordforurening

Jordanalyser fra 2004 og 2005 er vist i tabel 2.5. Placering af boringer fremgår af bilag 1.4. Udvalgte jordanalyser fra tidligere undersøgelser (Fyns Amt, 2003) fremgår af tabel i bilag 3.

Det højeste indhold af klorerede opløsningsmidler er fundet i boring U101 i 5 m's dybde med et samlet indhold af klorerede opløsningsmidler på 128 mg/kg TS. Boringen er placeret i det forventede kildeområde ved afværgeboringen, AB1, hvor der i 1994 blev opgravet forurenede jord til ca. 8 m u.t.

Det højeste TCE-indhold er ligeledes fundet i boring U101 i 5 m's dybde med et indhold på 65 mg/kg TS. Der er påvist indhold af cis-1,2-diklorethylen på op til 77 mg/kg TS (højeste koncentration i M1 4,5 m u.t.). Der er endvidere påvist indhold af VC på op til 2,3 mg/kg TS (S22B i 4,5 m's dybde).

Andelen af nedbrydningsprodukterne DCE og VC udgør typisk over 95 % af det samlede forureningsindhold. Kun i to boringer, U101 og B103, i kildeområdet er der fundet TCE-indhold op til 50 % af det samlede indhold.

Forureningen forekommer typisk i dybdeintervallet ca. 4 - 9 m u.t. Den kraftigste forurening (>10 mg/kg TS) er afgrænset til ca. 10 m's dybde i kildeområdet, men der er fundet forureningsindhold i kildeområdet på 1-10 mg/kg TS ned til 13-14 m's dybde.

De fundne koncentrationer i 2004-2005 svarer fint overens med tidligere undersøgelser i Fyns Amt (2003).

Tabel 2.5 Analyseresultater for jordprøver på Rugårdsvej 234
ML: moræneler, DL: smeltevandsler

Boring	Dybde	PID	TCE	Cis-1,2-DCE	VC	Sum Klorerede opløsningsm.	Aflejring
	m u.t.	PPM	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	
I1	4,5	60	0,094	1,9	0,031	2,0	ML
	5,5	230	<	1,9	0,029	1,9	
	6,5	40	<	1,0	0,1	1,1	
U101	4,0	1670	0,042	26	0,082	26	ML
	5,0	>2000	65	63	0,28	128	
	6,0	1140	0,37	35	0,29	36	
	7,0	1220	0,018	33	0,29	33	
M1	3,5	960	<	20	1,2	21	ML
	4,5	1530	<	77	1,9	79	
	5,5	800	<	15	0,53	16	
	6,5	410	<	4,4	0,041	4,4	
	7,5	250	<	6,2	0,69	6,9	
	8,5	90	<	0,28	0,61	0,9	DL
	9,5	130	<	0,35	0,78	1,1	
M2	4,0	50	0,17	1,7	<	1,9	ML
	5,0	50	0,14	2,2	<	2,3	
	6,0	10	0,69	0,14	<	0,8	
	7,0	40	1,1	0,62	<	1,7	
	8,0	100	0,064	2,3	<	2,4	
	9,0	120	<	4,1	0,014	4,1	DL
	10,0	280	<	7,5	0,046	7,5	
	11,0	130	<	3,9	0,011	3,9	
SSB	5,0	>3000	0,7	18	1,6	21	ML
	6,5	>3000	<	14	1,2	15	
S11B	4,5	>3000	51	5,1	0,015	57	ML
	5,5	1590	2,4	17	1,9	22	
S12B	4,0	>3000	0,006	24	1,8	26	ML
S22B	4,5	2380	<	12	2,3	14	ML
	6,5	2200	0,039	4,8	0,12	5,0	
S23M	5,7	610	3,0	3,5	0,4	6,9	ML
F11B	3,5	150	0,11	1,3	0,91	2,3	ML
	7,0	175	<	1,9	0,26	2,2	
F18B	4,5	470	<	8,1	2,1	10	ML
	7,0	590	<	5,3	1,2	6,5	
Detektions-grænse			0,005	0,01	0,01	-	
Fyns Amts kvalitets-kriterier			5	5	0,4		

2.4.2 Grundvandsforurening, øvre sekundære magasin

I tabel 2.6 er vist udvalgte grundvandsanalyser fra det øvre sekundære magasin. I forbindelse med undersøgelserne i 2004-2005 er der kun udtaget én vandprøve fra det øvre sekundære magasin (U101) - de resterende prøver er fra Fyns Amt (2003).

TCE indholdet er meget lavt i forhold til det samlede indhold af klorerede opløsningsmidler (under 1 % af det samlede indhold). Det højeste TCE-indhold er fundet til 140 µg/L. Derimod er der fundet meget høje indhold af nedbrydningsprodukterne *cis*-DCE og VC i område 1. Det højeste indhold af *cis*-1,2-DCE er fundet til ca. 240.000 µg/L i boring U101 tæt på kildeområdet. Det højeste indhold af VC er fundet til 25.000 µg/L

Det fremgår, at det højeste forureningsindhold forekommer i området med den kraftigste jordforurening. Forureningsspredningen i nedstrøms retning er meget begrænset. Ca. 10-20 m nedstrøms fra kildeområdet er forureningsniveauet aftaget til under 10 µg/L. Det bemærkes, at selv om der er fundet et TCE-indhold i jorden i U101 på 65 mg/kg TS, er der ikke påvist TCE i vandprøver fra denne boring. Det tyder på en meget hurtig omdannelse af TCE til *cis*-DCE.

Udbredelse af grundvandsforureningen i det øvre sekundære magasin er vist i bilag 1.3 (fra Fyns Amt, 2003).

Tabel 2.6 Udvalgte analyseresultater for vandprøver fra det øvre sekundære magasin. Placering af boringer fremgår af bilag 1.3.

Boring nr	Pejle- dybde	Filtersat	TCE	PCE	T-1,2- DCE	C-1,2- DCE	VC	SUM klor. opl.	Kul- brinter
	m u.mp.	m u.t.	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
108	1,39	3 - 5	<	<	<	1,1	<	1,1	
109	2,68	4 - 6	28	0,085	140	10.000	740	11.000	
113	1,31	1 - 4	2,1	<	1,4	600	280	880	740
115	0,98	1 - 3	0,12	<	<	1,2	<	1,3	
117	1,81	5 - 6	140	<	98	4.300	160	4.700	
AB1			7,2	<	40	4.500	6.500	11.000	
121	2,85	5 - 7	0,14	<	8,2	1600	2000	3.600	
K	1,94	4 - 6	0,3	<	<	0,7	<	1,0	
123	1,18	5,5 - 6,5	130	<	20	2600	550	3.300	
302	0,91	1 - 4	0,43	<	790	8.900	2.700	12.400	
112	2,32	2 - 3	81	0,23	0,97	14	0,95	95	
N	2,75	6,5 - 7,5	0,074	<	<	<	<	0,074	30
O	1,63	2 - 5	470	<	33	2000	10	2.500	
R	2,51	5 - 7	0,72	<	<	9,6	<	10	
304	0,55	0,5 - 2,5	8,0	<	5,6	11	3	30	
B	2,52	6,5 - 9,5	<	<	<	<	<	0	
D	1,98	5,0 - 8,5	<	<	<	29	8,9	40	
107	2,09	1 - 4	0,18	<	0,15	0,35	4,5	5,2	
E	1,67	4 - 6	<	<	<	<	7,5	7,5	
H	2,26	3 - 5	<	0,31	0,22	0,37	0,69	1,6	
F	1,94	5 - 7	<	0,59	<	2,2	3,3	6,1	
L	2,56	3 - 4	<	<	<	<	<	0	
U101 *		6-7	<300	<300	<300	240.000	25.000	265.000	

*: prøve udtaget i oktober 2004. Øvrige prøver er udtaget i 2000-2002

2.5 Grundvandsgeokemiske forhold

Der er kun 2 analyser fra det øvre sekundære magasin, se tabel 2.7.

2.5.1 Redoxforhold

I B117 er der jernreducerende forhold med forekomst af opløst jern (2,9 - 5,6 mg/L) og intet indhold af nitrat. Sulfatindholdet er på 144 mg/L. I U101 indikerer det lave indhold af sulfat på 22 mg/L og påvisning af sulfid (0,027 mg/L), at der sker sulfatreduktion. Der er påvist lavt indhold af metan (< 1 mg/L). Det påviste iltindhold i B117 vurderes at være påvirkning fra prøvetagningen.

2.5.2 Øvrige uorganiske parametre

Der er fundet et meget højt kloridindhold i boring U101 i forhold til B117. Det høje indhold indikerer, at der sker nedbrydning af klorerede opløsningsmidler.

Tabel 2.7. Udvalgte uorganiske grundvandskemiske parametre

Parameter	Enhed	B117 ¹⁾	U101 ²⁾
Filtersætning	m u.t.	5-6	6-7
pH	-	7,2	7,5
Ilt	mg/L	1,5	<0,1
Nitrat	mg/L	<	<0,5
Jern, filtreret	mg/L	2,9	5,6
Mangan, filtreret	mg/L	0,23	0,72
Sulfat	mg/L	144	22
NVOC	mg/L	2,4	26
Sulfid	mg/L	<	0,027
Metan	mg/L	0,014	0,76
Klorid	mg/L	33,7	430
Hydrogencarbonat	mg/L	472	555

1): Fra undersøgelser i 2002

2): fra undersøgelser i 2004

2.6 Udbredelse af bakterier i kildeområdet

Den mikrobiologiske karakterisering er alene baseret på kvantificering af tilstedeværelsen af de specifikke nedbrydere *Dehalococcoides* sp. Kvantificeringen er foretaget af GEUS. Baggrund, materialer og metoder, samt resultater er afleveret i Jørgensen *et al.* (2006).

Detektion af *Dehalococcoides* DNA direkte fra jord og vandprøver er en indirekte måde at undersøge, om der findes mikroorganismer, der kan foretage nedbrydning af PCE/TCE. Det har været vist, at under bestemte redoxforhold er nedbrydningen af PCE oftest knyttet til tilstedeværelse af mikroorganismer, der tilhører slægten *Dehalococcoides* sp. Man anvender en indirekte tilgang, hvor man i stedet for at detektere nedbrydningsgenerne detekterer den gruppe af organismer, der almindeligvis menes at være dækkende for nedbrydning af klorerede opløsningsmidler og i særdeleshed nedbrydningen fra *cis*-DCE til VC.

Tabel 2.8 viser kvantificeringen af *Dehalococcoides* i vand- og sedimentprøver udtaget fra den øvre sekundære magasin på Rugårdsvej. Prøverne er undersøgt ved brug af to forskellige primersæt; primersæt 774-1212 og primersæt 1-259. Indledende bemærkes det, at der er en god overensstemmelse mellem de to primersæt i de prøver, hvor der er et højt niveau af *Dehalococcoides* sp. Det fremgår endvidere, at det er muligt at finde ret få celler pr. prøve med anvendelse af primersæt 1-259.

Det fremgår af tabellen, at der ses et højere antal af *Dehalococcoides* sp. i grundvandet i forhold til på sedimenterne. Det kunne tyde på, at bakterierne er forholdsvis mobile (ikke bundet til sedimenterne) eller blot at de fortrinsvis optræder i de vandførende sandslirer. I vandprøverne er fundet *Dehalococcoides* i koncentrationer på mellem $1,1 \times 10^4$ og $4,0 \times 10^7$ celler/L. De relativt høje koncentrationer af *Dehalococcoides* understøtter de foregående konklusioner om, at der foregår betydelig reaktiv deklorering i det sekundære magasin (i sandslirer) i moræneleren i kildeområdet. I boring U101 ses et højere antal bakterier (10^7 celler/L) sammenlignet med vandprøver udtaget fra boring B117 (10^4 celler/L), hvilket stemmer overens med de langt højere forureningsniveauer i U101 sammenlignet med B117 (jf. tabel 2.6).

I vandprøver udtaget fra borerne M1, M2 og M4 filtersat i det dybereliggende sandmagasin er fundet *Dehalococcoides* i koncentrationer mellem 10^3 og $2,4 \times 10^4$ celler/L. Sammenlignet hermed er antallet af *Dehalococcoides* i vandprøver fra lerlaget højere, hvilket indikerer, at der er et betydeligt potentiale for deklorering i den overliggende lermatrice på lokaliteten.

Tabel 2.8. Kvantificeringen af *Dehalococcoides* i vand og sedimentprøver fra Rugårdsvej. Prøvemængden var 100 ml for vandprøverne og 0,5 g for jordprøverne.

	Primersæt 774-1212	Primersæt 1-259	Primersæt 774-1212	Primersæt 1-259
Sediment	Celler/prøve	Celler/prøve	Celler/g	Celler/g
M1 (6-6,5) ler	<750	200	<1500	400
M1 (6,5-7) ler	<750	500	<1500	1000
M2 (5-5,5) ler	<750	450	<1500	900
M2 (7,5-8) ler	<750	750	<1500	1500
U101 (5-5,5) ler	750	1000	<1500	2000
U101 (6,0-6,5) ler	<750	25	<1500	50
I1 (6,0-6,5) ler	<750	300	<1500	600
Grundvand	Celler/prøve	Celler/prøve	Celler/L	Celler/L
U101 B2 (5,0-6,0)	$2,1 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$	$2,1 \times 10^7$	$2,1 \times 10^7$
U101 B6 (5,0-6,0)	$3,5 \times 10^6$	$4,0 \times 10^6$	$3,5 \times 10^7$	$4,0 \times 10^7$
B117 (5,0-6,0)	$6,9 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$6,9 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$
B117 B2 (5,0-6,0)	<750	$1,8 \times 10^3$	<1500	$1,8 \times 10^4$
B117 B5 (5,0-6,0)	<750	$1,1 \times 10^3$	<1500	$1,1 \times 10^4$
B105 A2	<750	$2,3 \times 10^3$	<1500	$2,3 \times 10^4$
B105 A6	<750	$1,7 \times 10^3$	<1500	$1,7 \times 10^4$

3 Treatability forsøg og dimensioneringsgrundlag

Til vurdering af potentialet for anvendelse af stimuleret anaerob deklorering som oprensningsteknologi er udført en række nedbrydningsforsøg såkaldte treatability-forsøg i laboratoriet, hvor forskellige elektrondonorer er afprøvet i sammenhæng med tilsætning af bakterier. Dette afsnit beskriver opsætning af laboratorieforsøg; valg af testsystem, valg af elektrondonorer og mikroorganismer, analyseparametre samt resultaterne af de udførte forsøg.

I forbindelse med projektet "Forundersøgelser til pilotprojekt om stimuleret reduktiv deklorering", som primært fokuserer på potentialet for oprensning af det nederste sekundære magasin på Rugårdsvej, blev der også udført treatabilityforsøg med ler udtaget i boring M2. Resultaterne herfra er afrapporteret i (Jørgensen *et al.*, 2006a), og behandles derfor ikke i denne rapport.

3.1 Formål med treatability forsøg

Det overordnede formål med udførsel af laboratorieforsøgene var at vurdere potentialet for anvendelse af stimuleret anaerob deklorering til oprensning af TCE/*cis*-DCE i det øverste sekundære grundvandsmagasin på Rugårdsvej.

Laboratorieforsøgene skulle belyse følgende:

- de naturligt tilstedeværende bakteriers evne til anaerob deklorering af TCE/*cis*-DCE
- potentialet for at stimulere de naturligt tilstedeværende bakterier til anaerob deklorering ved tilsætning af elektrondonorer
- om tilsætning af bakterier af typen *Dehalococcoides* kan fremme anaerob deklorering af TCE/*cis*-DCE
- anvendeligheden af forskellige donorer inkl. donorer, der resulterer i langsom frigivelse af hydrogen (nedbrydningsforløb, dosering mm.)
- tilstedeværelse af andre elektronacceptorer, der vil bidrage til forbruget af elektrondonor
- om der er hæmmende faktorer

Konkret skal erfaringerne fra forsøgene bidrage til design af feltforsøg i pilotskala med stimuleret *in situ* reduktiv deklorering på lokaliteten.

3.2 Udtagning af sedimentprøver og grundvand

Laboratorieforsøgene er udført som batchforsøg med sediment og grundvand udtaget fra en boring på lokaliteten. Sedimentkerner er udtaget i lerlaget mellem 5-7 m.u.t ved etablering af boring U101, der er placeret i kildeområdet. Idet boring U101 var for lavtydende, og det derfor ikke var muligt at udtage en redoxintakt vandprøve, blev vand taget fra den nærliggende boring B117. Denne er filtersat (5,0-6,0 m.u.t) i moræneleren i samme dybde som sedimentkernerne er udtaget.

I tabel 3.1 er vist en oversigt over de materialer i form af sediment og grundvand, der er brugt ved opsætningen af nedbrydningsforsøgene. Forureningen i det øvre sekundære magasin udgøres primært af nedbrydningsprodukter *cis*-DCE og VC fra nedbrydningen af TCE, der oprindeligt er spildt på lokaliteten. Af tabellen fremgår det, at der i grundvandet udtaget i det øvre sekundære magasin i boring B117 måles koncentrationer af TCE på ca. 800 µg/L, mens der ses væsentligt højere koncentrationer af *cis*-DCE (2.400 µg/L). I en vandprøve udtaget i U101 i et tidligere projekt er målt koncentrationer af TCE på under 300 µg/L, mens der sås koncentrationer af *cis*-DCE og VC på hhv. 240.000 µg/L og 265.000 µg/L (jf. tabel 2.6). Sedimentet udtaget ved etablering af boring U101, der er anvendt i forsøgene, må derfor forventes at være stærkt forurenet med både *cis*-DCE og VC. Overordnet tyder de høje koncentrationer af nedbrydningsprodukter på, at der sker en væsentlig deklorering af TCE i den overliggende moræneler på lokaliteten. Sammensætningen af vandprøven viser, at der i det øvre sekundære magasin er anaerobe forhold med jern til sulfat-reducerende forhold.

Sedimentkernerne blev udtaget i A-rør, der straks efter udtagning forseglede, og derefter opbevarede i lufttætte poser på køl for at holde kernerne redox-intakte. Grundvand blev oppumpet med en MP1-pumpe og fyldt i sterile glasflasker ved overløb under nitrogenstrøm for at undgå kontakt med atmosfærisk luft. Vandprøverne opbevarede indtil opsætning af forsøgene ligeledes på køl.

Tabel 3.1 Udtag af sediment og grundvand til nedbrydningsforsøg på Rugårdsvej 234

Sediment		Grundvand	
Boring:	U101	Grundvand fra boring:	B117
Placering:	Kilde	Filterdybde:	5,0-6,0
Kerne nummer*:	516 (-)	Koncentration af klorerede stoffer og ethen (µg/L)**:	TCE: 816 <i>cis</i> -DCE: 2.400 VC: 120 Ethen: 5
Dybde:	5,0-5,5	Redox-forhold**:	Anaerob O ₂ : 0 mg/L NO ₃ ²⁻ -N: 0 mg/L SO ₄ ²⁻ -S: 61 mg/L CH ₄ : 0,4 mg/L
Sediment type:	Moræneler m. sandslire		

*COWIs nummerering af sedimentkerner

** analyser udført af M&R, DTU, september 2004

3.3 Opsætning af nedbrydningsforsøg – "treatability" studier

Laboratorieforsøgene er udført i 320mL infusionsflasker, hvor der tilsattes 100g sediment samt 200mL grundvand, hvilket medførte en gasfase på ca. 80mL. Denne opsætning skulle sikre, at der var nok materiale til løbende udtag af et større antal væske/gas-prøver. Flaskerne opsattes i en anaerob boks, hvor hver enkelt sedimentkerne blev åbnet, udtaget og homogeniseret

før afvejning i flasker. Efter tilsætning af grundvand blev flaskerne lukket med Teflon-coated butylgummipropper således, at der igennem forsøgsperioden løbende kunne udtages gas- eller væskeprøver med en kanyle til analyse. Forsøgene blev udført ved 10°C, da dette er repræsentativt for grundvands-temperaturen i Danmark.

Ved opsætning af forsøgene bobledes vandfasen fri for nedbrydningsprodukter, og der blev derefter tilsat TCE i en startkoncentration på ca. 1500 µg/L i vandfasen, da det vurderedes, at dette ville sikre en god analyse af nedbrydningsprodukter også hvis, der skulle være rester af f.eks. *cis*-DCE efter gennembobling. Ved gennembobling fjernes ligeledes hydrogen fra den anaerobe boks, da hydrogen ellers vil bidrage til puljen af elektrondonorer. Startkoncentrationen af TCE i vandfasen varierede dog mellem 1700-2500 µg/L, mens koncentrationen af *cis*-DCE var mellem 2000-3000 µg/L, hvilket sandsynligvis skyldes frigivelse af TCE og *cis*-DCE fra moræneleren. Den varierende koncentration imellem forskellige flaskeforsøg skyldes dels en inhomogen fordeling af forureningskomponenter i leren samt, dels en ufuldstændig opblanding af lerkernen inden forsøgsopsætning som følge af lerens kompakte og klistrende egenskaber.

Der ønskedes afprøvet i alt fem forskellige elektrondonorer.

1. Laktat
2. Propionat
3. Newman ZoneTM (emulgeret sojabønne olie med laktat)
4. ChitoremTM (kitin)
5. HRCTM (hydrogen releasing compound)

Laktat vides at fermenteres relativt hurtigt under anaerobe forhold under dannelse af hydrogen (Fennel *et al.*, 1997; He *et al.*, 2002). Ved tilsætning af laktat forventes derfor at ses en relativ hurtig omsætning af de klorerede stoffer. Laktat har endvidere været anvendt i række oprensningssager med klorerede opløsningsmidler i USA (Cox *et al.*, 2002; Ellis *et al.*, 2000; Henssen *et al.*, 2001; Lendvay *et al.*, 2003). Resultaterne fra forsøgene tilsat laktat kan sammenlignes med treatability-forsøg udført med materiale fra lokaliteterne Middelfartvej og Sortebrovej (Fyns Amt, 2004a og b), samt Rugårdsvej_sand, hvortil der også blev tilsat laktat (Jørgensen *et al.*, 2006a)

Donor 2 til 5 er mere langsomt-omsættelige forbindelser. Det vil sige, at de i teorien fermenteres langsomt under kontinuerlig dannelse af hydrogen, og dermed forventes de at have en længere levetid i akviferen. Dette er særligt attraktivt i lerformationer, hvor spredning af donor forløber langsomt.

Propionat er en langsomt-fermenterende donor, og er desuden et mellemprodukt i omsætningen af en række organiske donorer.

Newmans zoneTM er et kommercielt produkt, der forhandles af firmaet RNAS (Remediation and Natural Attenuation Services). Produktet består af opløselig emulgeret vegetabilsk olie baseret på sojabønner, laktat og forskellige additiver inkl. næringsstoffer. Laktat vil i princip omsættes hurtigt og føre til anaerobe forhold. Den præcise kemiske sammensætning af Newman ZoneTM kendes ikke. Den emulgerede olie vil ved transport i jordmatrien delvis tilbageholdes i mindre porer og langsomt fermenteres under dannelse af hydrogen. Næringsstofferne er tilsat med formålet at stimulere bakteriel vækst. RNAS opgiver en H₂ produktionen per kg Newman ZoneTM på ca. 88 mol. Newman ZoneTM, som standardprodukt, består af 50% sojabønneolie (per

volumenenhed), 4% laktat (per vægtenhed), additiver og vand. Densiteten af Newman ZoneTM er oplyst til 0,953 kg/L.

ChitoremTM Chitin Complex er et kommercielt produkt, der forhandles af firmaet JRW-Bioremediation. Produktet består af kitin udvundet fra krebsdyr (rejer, krabber, hummer o.lign.). S sammensætningen af kitin angives normalt som C₁₆H₂₆O₁₀N₂. ChitoremTM er et fast stof bestående af hvide flager, der er uopløseligt i vand. ChitoremTM er designet til oprensning i lav-permeable formationer, idet det omsættes langsomt. JRW-Bioremediation anbefaler, at ChitoremTM opslemmes i vand inden injektion.

HRCTM (HydrogenReleasingCompounds) er ligeledes et kommercielt produkt, der består af en poly-laktat-ester-forbindelse, der langsomt omdannes ved frigivelse af laktat, der fermenteres under dannelse af hydrogen. HRCTM har været anvendt succesfuld på en række lokaliteter i USA. HRCTM forhandles af firmaet Regenesi, som opgiver en H₂-produktionen per kg produkt på ca. 78 mol. Densiteten af HRCTM er oplyst til 1,347 kg/L.

I de udførte forsøg tilsættes elektrondonor i overskud i forhold til forbruget til reduktiv deklorering af TCE. Det naturlige donorforbrug, som skyldes tilstedeværelse af andre oxiderede stoffer som NO₃⁻ og SO₄²⁻, der er vandopløselige, samt Fe³⁺ og Mn⁴⁺, der er bundet til sedimentet dækkes således også. I tabel 3.2 er vist beregningen af det maximale forbrug af hydrogen i nedbrydningsforsøgene. Det fremgår af tabellen, at en væsentlig del af elektrondonorforbruget skyldes sulfat- og jernreduktion, mens forbruget til den anaerobe deklorering kun udgør en lille del af det samlede elektrondonorforbrug.

Tabel 3.2 Beregning af det maximale forbrug af elektrondonor i form af hydrogen i laboratorieforsøg med 100 g sediment og 200 mL grundvand.

Reaktionsligning	Molvægt af acceptor	Donor/acceptor	Max. konc.	Max. forbrug	Max. forbrug
	g/mol	mg/mg	mg/L *mg/g	mg/L *mg/g	mg
2H ₂ + O ₂ → 2H ₂ O	32,00	0,13	0	0,00	0,00
5/2H ₂ + NO ₃ ⁻ + H ⁺ → ½N ₂ + 3H ₂ O	62,01	0,08	0	0,00	0,00
H ₂ + Mn ⁴⁺ → 2Mn ²⁺ + 2H ⁺	54,94	0,04	0,03*	0,00*	0,12
½H ₂ + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + H ⁺	55,85	0,02	0,35*	0,01*	0,62
4H ₂ + SO ₄ ²⁻ → S ²⁻ + 4H ₂ O	96,07	0,08	182,5	15,20	3,33
C ₂ Cl ₃ H + 3H ₂ → C ₂ H ₄ + 3H ⁺ + 3Cl ⁻	131,38	0,05	2	0,09	0,02
C ₂ Cl ₂ H ₂ + 2H ₂ - C ₂ H ₄ + 2Cl ⁻ + 2H ⁺	96,94	0,04	2	0,08	0,02
C ₂ ClH ₃ + H ₂ - C ₂ H ₄ + Cl ⁻ + H ⁺	62,50	0,03	0	0	0
Total forbrug af hydrogen i laboratorieforsøg					4,11

Beregningen er baseret på det maximale indhold af sulfat i nedbrydningsforsøg og den maximale oxidationskapacitet, der er målt. *Elektrondonorforbruget til reduktion af jern(III) er beregnet på baggrund af en jernoxideringskapacitet på 6,2 µeq/g målt ved ekstraktion med 0,5 M HCl (se notat om oxidationskapacitet i Jørgensen *et al.*, 2006b). Ved beregning af elektrondonorforbruget til reduktion af mangan(IV) er antaget, at mangan(IV) udgør 10% af jernoxideringskapaciteten (0,62 µeq/g). Koncentrationen af TCE og *cis*-DCE er begge antaget at være 2 mg/L.

I tabel 3.3 er den maksimalt mulige hydrogen produktion ved omsætning af de forskellige donorer beregnet under antagelse af, at de forskellige donorer omdannes til kuldioxid og H₂. Det fremgår af tabellen, at den producerede hydrogen, der kan gå til reduktion af redoxparametre og klorerede ethener, varierer mellem 0,044 og 1,44 g H₂ per g donor. Det skal bemærkes, at der er tale om teoretiske maksimale værdier for hydrogen produktion, da de forskellige donorer formentlig ikke kun vil omsættes til kuldioxid, men også til metan og andre mellemprodukter som acetat, propionat og format.

Tabel 3.3 Beregning af den maksimale produktion af hydrogen ved omsætning af diverse donorer til kuldioxid og H₂.

Donor	Reaktion for omsætning af donor til CO ₂ og H ₂	Molvægt af donor	H ₂ /donor-forhold	
		g/mol	mol/mol	g/g
Laktat	$C_3H_5O_3^- + H^+ + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 6H_2$	112	6/1	0,107
Propionat	$C_3H_5O_2^- + H^+ + 4H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$	96	7/1	0,146
HRC ^{TM a}	$C_{12}H_{26}O_{12} + 12H_2O \rightarrow 12CO_2 + 25H_2$	362	2/1	0,138
	$C_3H_{28}O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$	92	7/1	0,152
	Samlet for HRC TM			0,144
Chitorem ^b	$C_{16}H_{26}O_{10}N_2 + 2H^+ + 16H_2O \rightarrow 16CO_2 + 26H_2 + 2NH_4^+$	406	26/1	0,109
Newman Zone ^{TM c}				0,044

^a HRCTM består af 60% glycerol tripolylaktat (C₁₂H₂₆O₁₂) og 40% glycerol (C₃H₂₈O₃)

^b ChitoremTM består af 85% ren chitin (C₁₆H₂₆O₁₀N₂)

^c Da sammensætningen af Newman ZoneTM er ukendt, kan det ikke beregnes, hvor meget H₂ der kan dannes. Firmaet, der producerer Newman ZoneTM angiver dog, at der kan produceres ca. 88 mol H₂ per kg produkt. Det vides dog ikke, om denne mængde er estimeret ud fra en antagelse af, at Newman ZoneTM omsættes til acetat eller til CO₂.

Laktat blev til nedbrydningsforsøgene tilsat som natriumlaktat med en startkoncentration på ca. 6mM, hvilket svarer til 530 mg laktat/L, mens propionat blev tilsat som natriumpropionat i en startkoncentration på 4,2 mM svarende til 300 mg propionat/L. Tilsætning af laktat og propionat svarede til 2-3 gange det beregnede donorforbrug. Da sammensætningen af de kommercielle produkter er ukendt, har det ikke været muligt på baggrund af donorbehovet at beregne, hvor meget af produkterne der skulle skulle tilsættes. Til forsøgene med ChitoremTM er tilsat 1 g, mens der til forsøg med Newman ZoneTM er tilsat 1,5 mL produkt. I forsøgene med HRCTM er tilsat 0,1 mL. De kommercielle donorer er tilsat i den form, som produkterne havde ved levering. I tabel 3.4 er angivet de tilsatte mængder af de forskellige donorer. I tabel 3.4 er også beregnet, hvor meget hydrogen, der maksimalt kan produceres i de forskellige forsøg forudsat, at den tilsatte donor omsættes til kuldioxid og H₂. Beregningerne er udført på baggrund af værdierne angivet i tabel 3.3. Ved sammenligning med det beregnede donorbehov i form af hydrogen på godt 4 mg H₂ per flaske (se tabel 3.2), ses, at der i alle forsøg i teorien skulle være donor nok til både reduktion af redoxparametre og klorerede stoffer. Dette forudsætter, at de tilsatte donorer ikke omdannes til andre organiske forbindelser som akkumuleres i forsøgene, hvorved den dannede mængde hydrogen reduceres.

Med undtagelse af forsøg med ChitoremTM blev der efter ca. 125 dage gentilsat donor til forsøgene for at undersøge om evt. manglende deklorering kunne skyldes donorbegrænsning. Ved gentilsætningen blev der tilsat 3 gange

så meget som til start. Når der ikke blev gentilsat Chitorem™ skyldes det at Chitorem™ forekommer på en form bestående af flager, som ikke kan injiceres til flaskerne med kanyle gennem gummipropperne.

For at undersøge om nedbrydningen af TCE kan stimuleres ved tilsætning af mikroorganismer, er der til nogle af forsøgene tilsat en blandingsbakteriekultur (KB-1™) indeholdende bakterier af typen *Dehalococcoides*, da disse anses for at kunne fuldføre den totale deklorering af PCE og TCE til ethen.

Bakteriekulturen KB-1™ består af en blandingskultur af naturligt forekommende mikroorganismer, der er isoleret og naturligt selekteret fra en TCE-forurenet lokalitet i USA. Udover bakterier af typen *Dehalococcoides* indeholder kulturen omkring 15 andre bakteriearter bl.a. acetogene og sulfatreducerende bakterier. KB-1™ er testet negativ for en række af patogene bakterier. KB-1™ har været anvendt på en række forurenede lokaliteter i USA. På alle lokaliteter resulterede tilsætning af KB-1™ i omsætning af PCE/TCE til ethen. KB-1™ sælges som et kommercielt produkt af det amerikanske firma SiREM. SiREM oplyser, at KB-1™ i teorien er virksom ved tilsætning af enhver elektrondonor, der fermenteres under produktion af H₂. KB-1™ er blevet testet til at være aktiv ved tilsætning af en lang række elektrondonorer: sukkerstoffer (glukose, melasse, majs sirup), alkoholer (metanol, ethanol, isopropanol), organiske syrer (laktat og acetat), vegetabilske olier, HRC™ samt fedtstoffer. Bakteriekulturen har ifølge SiREM en celledensitet på ca. 10⁸ til 10⁹ celler/mL. Til hver forsøgsflaske er tilsat 200µL, hvilket svarer til en startkoncentration på ca. 10⁵ til 10⁶ celler/mL, forudsat at bakterierne befinder sig i vandfasen i flaskerne. Bakterierne er tilsat ca. 60 dage efter forsøgets opstart.

I tabel 3.4 er skitseret opstilling af batchforsøg med angivelse af navn på hver enkelt flaske. Af tabel 3.4 fremgår også startkoncentrationen af TCE i flaskerne. Alle flasker opsattes i duplikater. Det samlede antal flasker er således 24 stk.

Tabel 3.4 Opstilling af batchforsøg med sediment og grundvand fra Rugårdsvej 234. Forsøgene er opsat d. 14.10.2004. Bakterier i form af KB-1 er tilsat d. 12.10.2004 svarende til ca. 60 dage efter opsætning. Der er til alle forsøg med KB-1 tilsat 200 µL bakteriekultur. Startkoncentrationen i vandfasen er beregnet uden hensyntagen til fasefordeling.

Nr	Forsøg	Tilsat mængde donor	Donor-koncentration i vandfasen g/L	Maksimal H ₂ -produktion mg
1	Kontrol – steril	-	-	
2	Kontrol – steril	-	-	
3	ingen tilsætning	-	-	
4	ingen tilsætning	-	-	
5	laktat	106 mg	0,53 g/L	11,4
6	laktat	106 mg	0,53 g/L	11,4
7	laktat + KB-1 TM	106 mg	0,53 g/L	11,4
8	laktat + KB-1 TM	106 mg	0,53 g/L	11,4
9	propionat	60 mg	0,30 g/L	8,7
10	propionat	60 mg	0,30 g/L	8,7
11	propionat + KB-1 TM	60 mg	0,30 g/L	8,7
12	propionat + KB-1 TM	60 mg	0,30 g/L	8,7
13	Newman Zone TM	1,5 mL = 1,43 g	7,1 g/L	62,9
14	Newman Zone TM	1,5 mL = 1,43 g	7,1 g/L	62,9
15	Newman Zone TM + KB-1 TM	1,5 mL = 1,43 g	7,1 g/L	62,9
16	Newman Zone TM + KB-1 TM	1,5 mL = 1,43 g	7,1 g/L	62,9
17	Chitorem TM -kitin	1 g	5 g/L	78,1
18	Chitorem TM -kitin	1 g	5 g/L	78,1
19	Chitorem TM -kitin + KB-1 TM	1 g	5 g/L	78,1
20	Chitorem TM -kitin + KB-1 TM	1 g	5 g/L	78,1
21	HRC TM	100 µL = 0,13 g	0,674 g/L	19,4
22	HRC TM	100 µL = 0,13 g	0,674 g/L	19,4
23	HRC TM + KB-1 TM	100 µL = 0,13 g	0,674 g/L	19,4
24	HRC TM + KB-1 TM	100 µL = 0,13 g	0,674 g/L	19,4

Forsøgsoptillingen bestod af en række kontrolforsøg (række 1-2) for at undersøge, om der var abiotiske processer (sorption, tab gennem propper, abiotisk omsætning), der kunne påvirke koncentrationen af klorerede opløsningsmidler gennem forsøget. Til kontrolforsøgene tilsattes 2mL kviksølvklorid (5%) for at hæmme den mikrobielle aktivitet. For at undersøge potentialet for naturlig nedbrydning opsattes forsøg, hvor der hverken tilsattes elektrondonor eller mikroorganismer (række 3-4). Formålet med forsøgene listet i række 5 og 24 var at undersøge, om nedbrydning ved reduktiv deklorering kan stimuleres ved tilsætning af forskellige elektrondonorer. Til halvdelen af forsøgene tilsattes bakterier (KB-1TM) for at undersøge om nedbrydningen af TCE kunne føre til fuldstændig deklorering og dermed dannelse af ethen. KB-1TM kultur blev tilsat efter ca. 60 dage.

3.4 Analyseprocedure, prøveudtagning og databehandling

I tabel 3.5 er vist, hvilke parametre, der i løbet af forsøget, er analyseret for, hvilken analysemetode, der er anvendt, samt hvor ofte der er udtaget prøver. For at følge nedbrydningen af TCE er der fra alle forsøg løbende udtaget væskeprøver til analyse af de klorerede ethener samt ethen/ethan. Disse komponenter er analyseret på gaschromatograf udstyret med et massespektrometer (GC-MS). Laktat samt de fede syrer som acetat, format, propionat og butyrat er ligeledes analyseret ved udtag af væskeprøver og efterfølgende analyse ved en modificeret HPLC-analyse. Acetat er en vigtig parameter, da de tilsatte donorer forventes at omsættes til acetat under dannelse af H_2 . Generelt er der udtaget gasprøver til analyse for H_2 og CH_4 parallelt med analyse af de klorerede stoffer samt de fede syrer. Til undersøgelse af redox-forholdene er udtaget væskeprøver til analyse af SO_4^{2-} , NO_3^- , Fe^{2+} .

Der er udtaget prøver til analyse for klorerede stoffer (inkl. ethen og ethan) ca. 15-20 gange over forsøgsperioden, mens der er udtaget prøver til analyse af laktat og fede syrer, H_2 , CH_4 , ioner og Fe^{2+} ca. 10-15 gange.

Tabel 3.5 Prioriterede analyseparametre, analysemetoder samt antal prøveudtag.

Parametre	Prøvematrix	Analysemetode	Prøveudtag
PCE → TCE, <i>cis</i> -DCE, <i>trans</i> -DCE, 1,1-DCE, VC, ethen og ethan	vand	Gas chromatograf m. massespektrometer	15-20
Laktat, acetat, propionat, format, butyrat	vand	Modificeret HPLC	10-15
H_2	gas	Gas chromatograf	12-15
CH_4	gas	Gas chromatograf m. flammeioniseringsdetekt or	12-15
Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-	vand	Ion chromatograf	12-15
Fe^{2+}	vand	Ferrozine, spektrofotometer	12-15

For at følge nedbrydningen af de klorerede stoffer er der opstillet en massebalance for hver enkelt flaske. De målte vandkoncentrationer er derfor omregnet til totale masser i mol, hvorved der tages højde for de forskellige stoffers molvægte. Ved opstilling af massebalance for de klorerede stoffer og andre flygtige stoffer som ethen, ethan og CH_4 er der taget hensyn til stoffernes fordeling imellem vand- og luftfasen. Endvidere er koncentrationerne korrigeret for volumenændringer i gas og væskefase som følge af udtag af vand- og gasprøver. Der er i behandlingen af data ikke taget hensyn til sorption.

3.5 Resultater og diskussion

3.5.1 Redoxforhold

Ved tilsætning af elektrondonor i form af organisk stof vil en del af donoren forbruges af bakterier, der kan omsætte det organiske stof vha. andre tilstedeværende oxidationsmidler som O_2 , NO_3^- , $Fe(III)$, SO_4^{2-} . Energiudbyttet for de forskellige processer er meget forskelligt, og de bakterier, der får det største energiudbytte, vil dominere over andre bakterier, hvilket vil medføre, at ilt forbruges først og derefter nitrat, $Fe(III)$ og sulfat.

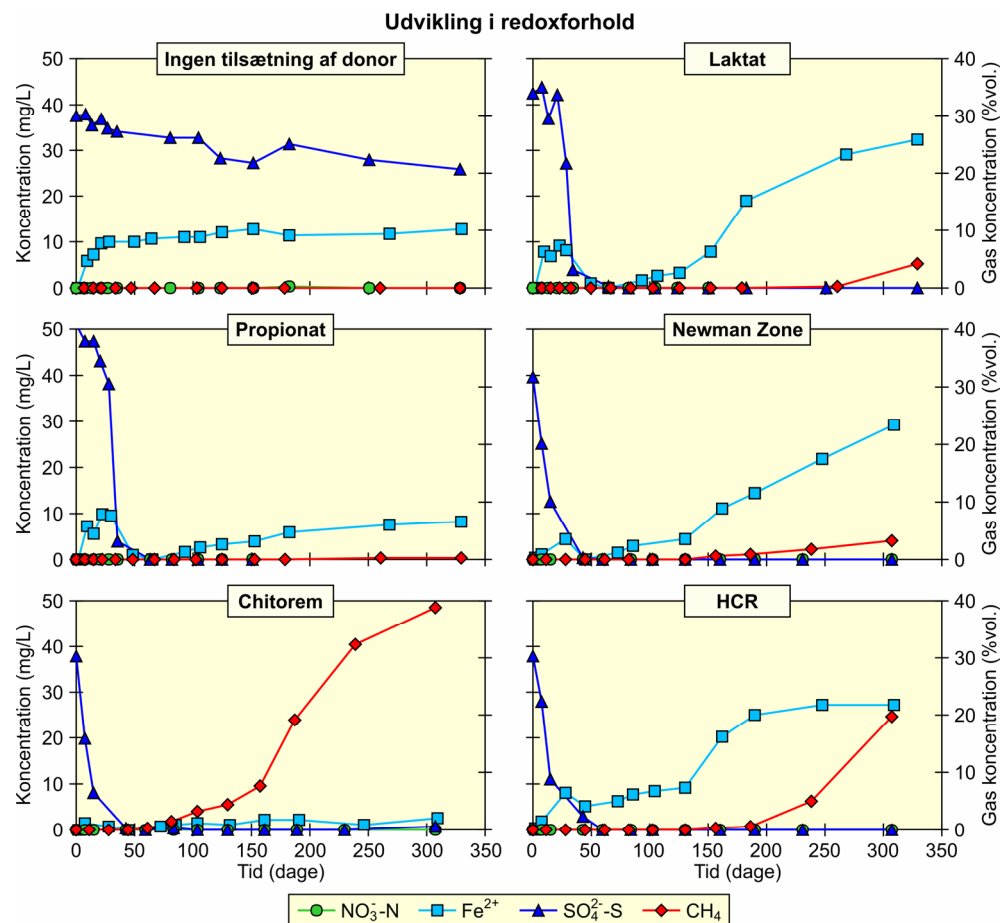
I forsøgsflaskerne ses generelt samme tendens i udvikling i redoxforhold uafhængig af, hvilken donor der er tilsat. På figur 3.1 er vist udvikling i redoxforhold i forsøgsflasker med sediment fra boring U101 tilsat forskellige elektrondonorer. Der er ikke fundet nitrat i nogen af forsøgene. Indenfor de første 10-15 dage ses i alle flasker en stigning i jern(II)koncentrationen, hvilket er tegn på, at der foregår jern(III)reduktion. Herefter ses sulfatreduktion, og samtidig ses et fald i jern(II)koncentrationen, hvilket sandsynligvis skyldes udfældning af jernsulfider, da der på dette tidspunkt observeredes en sortfarvning af sedimentet i forsøgsflaskerne. Efter endt sulfatreduktion stiger jern(II)koncentrationen igen, hvilket højst sandsynligt skyldes reduktion af de mere stabile jernoxider, som er en mindre energigivende proces end sulfatreduktion. Ved tilsætning af ChitoremTM ses en signifikant lavere stigning i jernkoncentrationen sammenlignet med de øvrige flasker tilsat andre donorer. Dette kan skyldes udfældning af jerncarbonater som følge af tilsætningen af de kalkholdige krebsdyrskaller.

I forsøg tilsat donor ses generelt metandannelse efter endt sulfatreduktion. Ved tilsætning af ChitoremTM og HRCTM ses efter 100 til 150 dage en væsentlig metandannelse, hvilket indikerer at fermenteringen af disse to donorer forløber hurtigere end de andre donorer og derfor hurtigere fører til stærkt reducerede forhold. I flasker tilsat propionat ses ikke metandannelse indenfor forsøgsperiodens længde på godt 330 dage.

Der blev generelt ikke observeret nogen effekt af tilsætning af KB-1-kultur på udviklingen i redoxforhold (resultater ikke vist).

I forsøg, hvor der ikke er tilsat elektrondonor, ses generelt, at der foregår jern(III)- og i nogen grad sulfatreduktion. Sammenlignet med forsøgene tilsat donor forløber processerne dog meget langsomt og efter 330 dage er der stadig væsentlige mængder sulfat tilbage (20 og 30 mg SO_4^{2-} -S/L). Der ses ikke metandannelse i nogen af forsøgene, hvilket sandsynligvis skyldes donorbegrænsning.

Overordnet viser forsøgene, at der naturligt er jern- til sulfatreducerende forhold på lokaliteten. Tilsætning af donor vil medføre jernreduktion med efterfølgende sulfatreduktion. Tilsætning af donor vil endvidere føre til metandannelse særligt ved tilsætning af ChitoremTM og HRCTM. Ud fra de udførte forsøg kan det konkluderes, at tilsætning af de testede donorer alle vil føre til reducerede forhold. Tilsætning af Citorem og HRCTM vil dog sammenlignet med de øvrige testede donorer hurtigere føre til stærkt reducerede forhold med metandannelse.



Figur 3.1 Udvikling af redoxparametre i nedbrydningsforsøg med sediment fra boring U101 tilsat forskellige organiske donorer (ikke tilsat KB1).

3.5.2 Omsætning af tilsat donor

I følgende afsnit præsenteres og diskuteres resultaterne af de udførte forsøg med henblik på omsætning af donor. På figur 3.2 vises omsætning af elektrondonor for udvalgte forsøg med materiale fra boring U101.

Ved tilsætning af donor i form af laktat ses, at laktat omsættes indenfor de første 10-20 dage. Laktat fermenteres til acetat og propionat under dannelse af hydrogen (se figur 3.2). Den hurtige nedbrydning af laktat resulterer i kortvarig akkumulering af hydrogen, som hurtigt omsættes. Den producerede propionat omsættes videre formentlig under dannelse af acetat og hydrogen. Den dannede hydrogen forbruges dog hurtigt, og der ses derfor ikke videre akkumulering af hydrogen. Det ses, at koncentrationen af acetat kun falder langsomt, hvilket kan skyldes, at acetat både forbruges men også dannes ved omsætning af propionat. Gentilsætning af laktat ses også at resultere i dannelse af hydrogen samt propionat og acetat. Efter 250 dage ses begyndende metandannelse.

Ved tilsætning af donor i form af propionat ses, at propionat omsættes relativt langsomt under dannelse af acetat og hydrogen. Ved gentilsætning af propionat ses kun langsom omsætning af propionaten og ved forsøgets afslutning efter 330 dage er der stadig propionat og acetat i flaskerne i høje koncentrationer. Dette betyder, at nedbrydningen af de klorerede stoffer ikke er donorbegrænset.

Ved tilsætning af Newman ZoneTM ses en kontinuerlig produktion af primært acetat og hydrogen. Newman ZoneTM indeholder ca. 5% laktat, som omsættes til hydrogen, acetat og propionat straks efter tilsætning. Dette ses særligt ved gentilsætningen af donor efter 120 dage, hvor der ses en tydelig produktion af propionat.

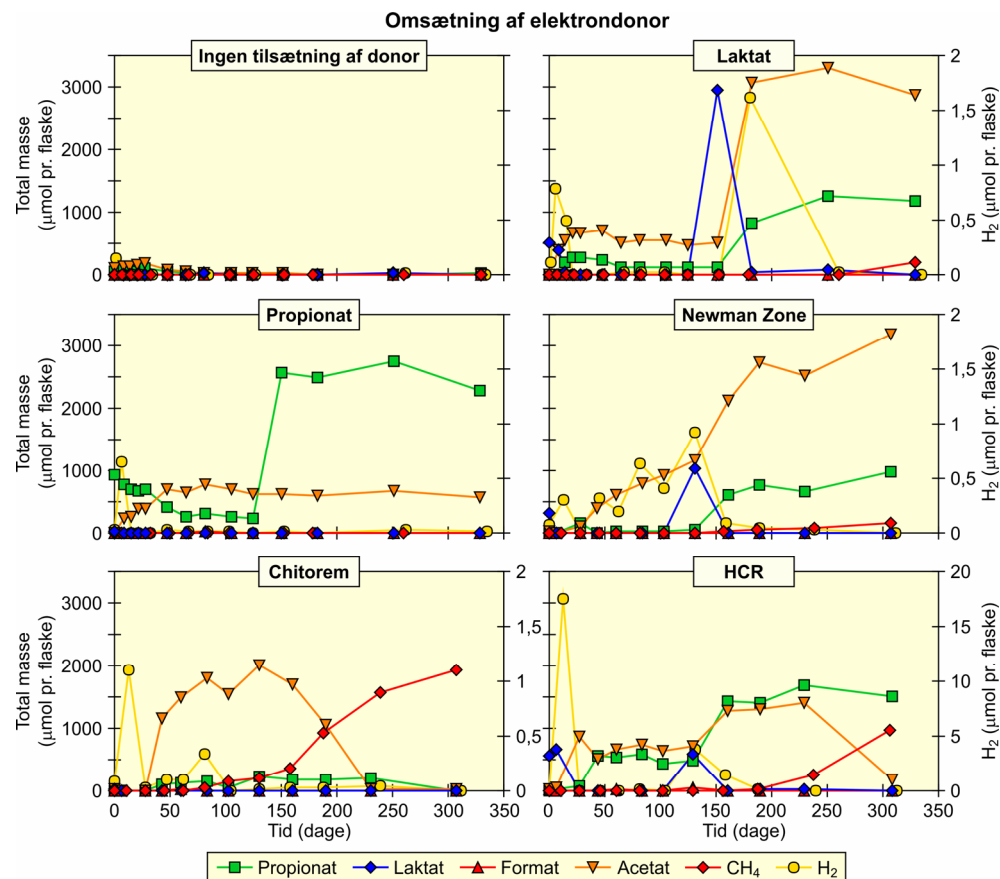
Tilsætning af ChitoremTM ses at resultere i dannelse af hydrogen. Først efter 30 dage ses dannelse af acetat, hvilket sandsynligvis skyldes at kitinen først nedbrydes til andre produkter før disse omsættes til acetat. Acetat fermenteres efterfølgende under dannelse af metan. Der ses kun produktion af propionat i mindre omfang.

Ved tilsætning af HRCTM ses en kraftig dannelse af hydrogen sammenlignet med de øvrige forsøg. Herefter ses der produktion af lige dele acetat og propionat. Efterfølgende ses, at acetat fermenteres under dannelse af metan, mens propionat kun omdannes langsomt.

Der blev generelt ikke observeret nogen effekt af tilsætning af KB-1-kultur på omsætningen af de tilsatte donorer (resultater ikke vist).

I forsøg, hvor der ikke er tilsat donor, ses en lille produktion af hydrogen samt acetat i starten af forsøget om end i væsentligt lavere koncentration end i forsøg tilsat donor. Da der ikke er tilsat donor, må produktionen af acetat skyldes små mængder af organisk stof i leret, som måske frigives og bliver tilgængeligt for bakterier i forbindelse med omrystning af sediment og vand ved opsætning af forsøget. Det ses dog, at hydrogen og acetat hurtigt forbruges indenfor de første 70 dage primært til jernreduktion. Yderligere jernreduktion og sulfatreduktion samt metandannelse er begrænset af donor, hvilket ses ved den manglende metanproduktion og af den meget svage stigning i jernkoncentrationen i forhold til forsøg tilsat donor.

Overordnet viser forsøgene, at tilsætning af donor fører til produktion af hydrogen, acetat og i nogen grad propionat. I alle forsøgene ses efter donortilsætning en kort periode med akkumulering af hydrogen, hvilket skyldes, at hydrogen forbruges hurtigt til primært reduktion af jern(III) og sulfat. Endvidere forbruges hydrogen af de deklorerende bakterier til nedbrydning af de klorerede ethener. I alle forsøg ses acetat at akkumuleres i længere perioder, formentlig som følge af en kontinuerlig produktion og en efterfølgende langsom nedbrydning. I forsøg tilsat laktat, ChitoremTM og HRCTM ses acetat at fermenteres formentlig til metan, idet der ses en tilsvarende stigning i metankoncentrationen. Resultaterne indikerer, at ChitoremTM, HRCTM og laktat omsættes hurtigere sammenlignet med propionat og Newman ZoneTM. Dette stemmer overens med udviklingen i redoxforhold, som viste, at tilsætning af ChitoremTM og HRCTM hurtigere førte til stærkt reducerende forhold sammenlignet med de øvrige testede donorer.

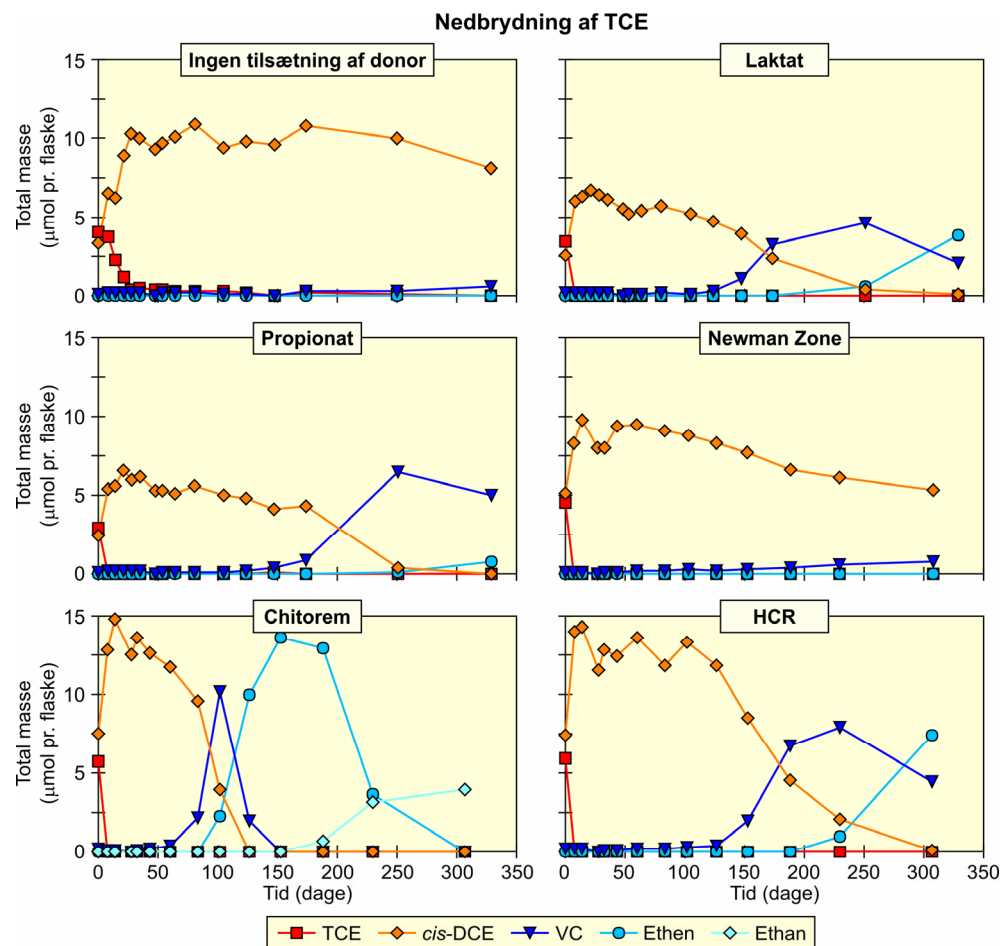


Figur 3.2 Omsætning af elektrondonor i nedbrydningsforsøg med sediment fra boring U101 tilsat forskellige organiske donorer (ikke tilsat KB1). Der er gentilsat donor efter ca. 120 dage.

3.5.3 Nedbrydning af klorerede ethener

I følgende afsnit præsenteres og diskuteres resultaterne af de udførte forsøg med henblik på nedbrydning af klorerede ethener. På figur 3.3 vises nedbrydningskurver for udvalgte forsøg med materiale fra boring U101, mens en oversigt over resultaterne fra samtlige nedbrydningsforsøg er vist i tabel 3.6.

Generelt ses ikke nedbrydning af TCE i kontrolforsøg tilsat kviksølvklorid. Et eksempel på et kontrolforsøg er vist i figur 3.4. I begge kontrolforsøg ses dog et fald i TCE-koncentrationen i starten af forsøgene, hvilket sandsynligvis skyldes sorption af TCE til sedimentet, da der ikke observeres nedbrydningsprodukter. På baggrund af TCEs fysiske/kemiske egenskaber er det forventeligt, at sorption af TCE vil være af større betydning sammenlignet med de lavere klorerede ethener, da disse er mindre hydrophobe.



Figur 3.3 Nedbrydning af TCE i forsøg med sediment fra boring U101 tilsat forskellige organiske donorer (ikke tilsat KB1).

Generelt ses et naturligt potentiale for nedbrydning af TCE til *cis*-DCE i flasker, hvortil der ikke er tilsat elektrondonor eller mikroorganismer (se figur 3.3 samt tabel 3.6). TCE nedbrydes generelt indenfor 30-45 dage, hvorefter der ses akkumulering af *cis*-DCE. Først efter ca. 200 dage ses tegn på videre deklorering af *cis*-DCE til VC. Ved forsøget afslutning dvs. efter 330 er den dominerende forureningskomponent dog stadig *cis*-DCE.

Generelt tyder forsøgene på, at der er et potentiale for nedbrydning af TCE ved anaerob deklorering til *cis*-DCE under naturlige forhold i det øverste sekundære grundvandsmagasin. Det er dog uvist, om nedbrydningen vil føre til fuldstændig deklorering til ethen, da der først ved forsøgets afslutning efter 330 dage ses videre nedbrydning af *cis*-DCE til VC. Baseret på de observerede redoxforhold samt analyse af fermenteringsprodukter kan den træge deklorering tilskrives begrænsning af organisk stof til at drive redoxforholdene mod mere gunstige reducerede forhold. Det observerede nedbrydningsforløb stemmer overens med sammensætningen af forureningen på Rugårdsvej, idet forureningen i det øverste sekundære grundvandsmagasin primært består af nedbrydningsproduktet *cis*-DCE og kun lave koncentrationer af VC og ethen.

Tabel 3.6 Samlet oversigt over resultaterne af de udførte nedbrydningsforsøg efter ca. 330 dage. Forsøgene er udført med sediment fra boring U101 og vand fra boring B117. Startkoncentrationen af TCE og *cis*-DCE var hhv. ca. 2.100 og 2.500 µg/L.

Nr.	Forsøg	Observerede nedbrydnings-produkter	Dekloreringsrate af <i>cis</i> -DCE (µmol/dag)	Antal dage før der ses fuldstændig deklorering til ethen
1	Kontrol – steril	-	-	-
2	Kontrol – steril	-	-	-
3	ingen tilsætning	+ DCE, VC	0,040	-
4	ingen tilsætning	+ DCE	-	-
5	laktat	+ DCE, VC	0,032	> 310
6	laktat	+ DCE, VC	0,060	> 310
7	laktat (+ KB-1 TM)	+ DCE, VC, E	0,059	150 (90)
8	laktat (+ KB-1 TM)	+ DCE, VC, E	0,051	150 (90)
9	propionat	+ DCE, VC, E	0,051	> 310
10	propionat	+ DCE, VC, E	0,011	> 310
11	propionat (+ KB-1 TM)	+ DCE, VC, E	0,068	150 (90)
12	propionat (+ KB-1 TM)	+ DCE, VC, E	0,066	150 (90)
13	Newman Zone TM	+ DCE, VC	0,017	> 310
14	Newman Zone TM	+ DCE, VC	0,013	> 310
15	Newman Zone TM + KB-1 TM	+ DCE, VC, E	0,033	> 310
16	Newman Zone TM + KB-1 TM	+ DCE, VC, E	0,033	> 310
17	Chitorem TM -kitin	+ DCE, VC, E, A	0,220	150
18	Chitorem TM -kitin	+ DCE, VC, E, A	0,186	150
19	Chitorem TM -kitin + KB-1 TM	+ DCE, VC, E, A	0,291	130 (70)
20	Chitorem TM -kitin + KB-1 TM	+ DCE, VC, E, A	0,279	130 (70)
21	HRC TM	+ DCE, VC, E	0,096	> 310
22	HRC TM	+ DCE, VC, E	0,188	310
23	HRC TM + KB-1 TM	+ DCE, VC, E	0,170	190 (130)
24	HRC TM + KB-1 TM	+ DCE, VC, E, A	0,179	190 (130)

-: ikke observeret nedbrydning af triklorethen (TCE)

+: observeret nedbrydning af TCE samt hvilke nedbrydningsprodukter der er observeret (DCE=*cis*-diklorethen, VC=vinylklorid, E=ethen, A=ethan)

I samtlige forsøg ses tilsætning af elektrodonor at stimulere nedbrydningen af TCE til *cis*-DCE. Sammenlignet med forsøgene uden donor forløber nedbrydningen af TCE generelt hurtigere og indenfor 10 dage (se figur 3.3). I alle forsøg forløber nedbrydningen af TCE til *cis*-DCE samtidig med, at der foregår jern og sulfatreduktion. Først efter 60 til 130 dage ses videre nedbrydning af *cis*-DCE, idet der ses dannelse af VC. Nedbrydning af *cis*-DCE til VC ses først i forsøg tilsat ChitoremTM, hvilket formentlig skyldes, at ChitoremTM omsættes hurtigere end de øvrige donorer og dermed hurtigere skaber gunstige forhold for anaerob deklorering (reducerede forhold). I alle forsøg med undtagelse af forsøg med Newman ZoneTM ses ved forsøgets afslutning fuldstændig deklorering af *cis*-DCE til VC. Beregnes 0'ordens dekloreringsraten af *cis*-DCE til VC for forsøgene tilsat forskellige donorer ses, at der er ca en faktor 10 forskel på den højeste dekloreringsrate som ses ved tilsætning af ChitoremTM (0,220 µmol/dag) og den laveste dekloreringsrate som ses ved tilsætning af Newman ZoneTM (0,017 µmol/dag). På baggrund af

de udførte forsøg kan følgende række listet efter den donor med den højeste dekloreringsrate opstilles: ChitoremTM, HRCTM, laktat, propionat og Newman ZoneTM. I tabel 3.6 er dekloreringsraten for *cis*-DCE til VC vist. Videre deklorerings af VC til ethen ses kun i forsøg med ChitoremTM, HRCTM og propionat. Kun ved tilsætning af ChitoremTM ses fuldstændig deklorerings af VC til ethen, her ses også videre omsætning af ethen til ethan.

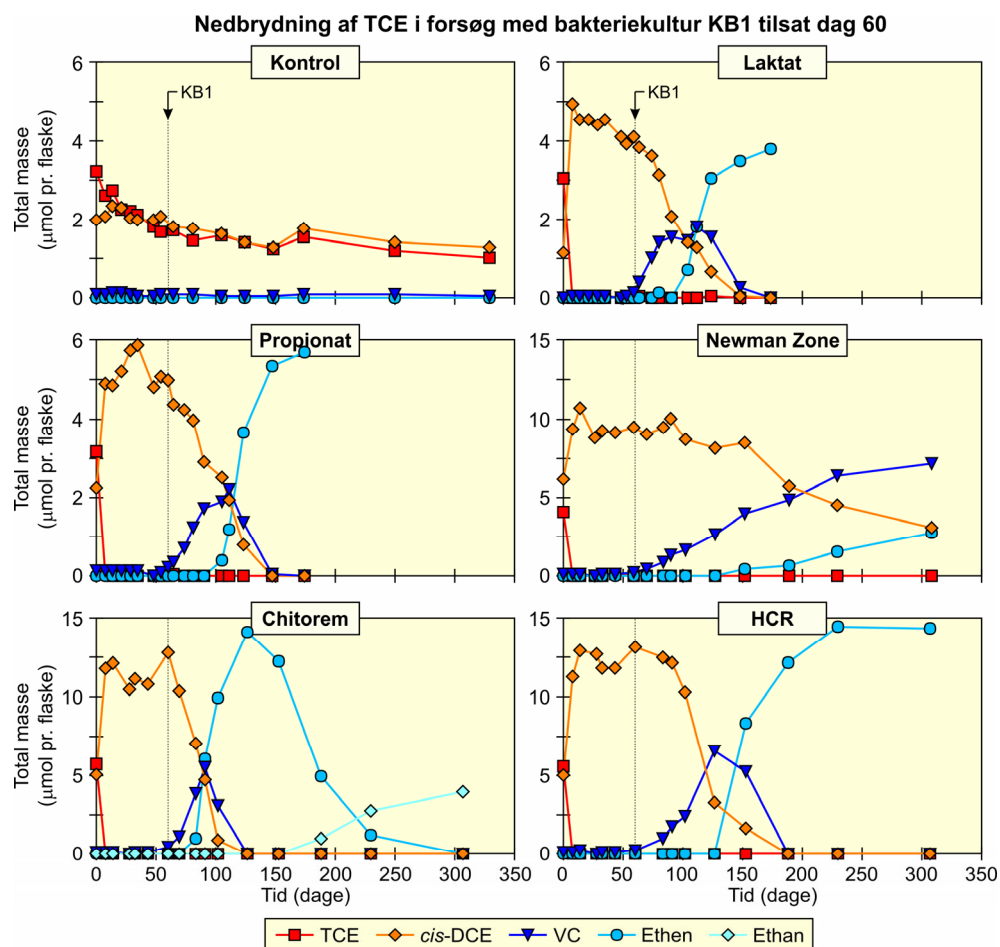
For at undersøge om den relativt langsomme nedbrydning af *cis*-DCE kunne skyldes næringsstoffbegrænsning eller donorbegrænsning, blev der efter ca. 120 dage til den ene duplikat af nogle af forsøgene tilsat ekstra elektrondonor og/eller næringsstoffer (nitrogen, fosfor, og vitamin B₁₂). Der sås ingen effekt på deklorerings af hverken donor- eller næringsstofftilsætning, og den langsomme nedbrydning af *cis*-DCE kan derfor ikke tilskrives direkte mangel på donor eller makronæringsstoffer, men snarere et lavt antal af bakterier af typen *Dehalococcoides*, der kan deklorere *cis*-DCE til ethen. De fleste haloinspirerende bakterier anvender hydrogen som den primære elektrondonor i nedbrydningen af klorerede ethener, som dannes via fermentering af de tilsatte donorer/substrater. Da donor er tilsat i overskud i alle forsøg er det snarere omsætningen af den tilsatte donor til hydrogen, der kan være begrænsende for væksten af *Dehalococcoides* og dermed deklorerings.

Den tilsatte donor vil som nævnt også forbruges som elektrondonor til reduktion af andre elektronacceptorer, såsom ilt, nitrat, jernoxider og sulfat, enten direkte eller indirekte via fermentering over hydrogen. Da elektronacceptorer som ilt, nitrat, jernoxider, sulfat er mere energimæssige favorable for mikroorganismene vil de blive helt eller delvist opbrugt før den anaerobe deklorerings vil finde sted. Omsættes den tilsatte donor langsomt, vil dette forsinke reduktionen af andre elektronacceptorer, således at det tager længere tid før der opnås gunstige forhold for anaerob deklorerings. En langsom omsætning af donor til hydrogen vil efter, at der er opnået gunstige redoxforhold, også være begrænsende for væksten af *Dehalococcoides*. Forsøgene viser, at der først ses deklorerings af *cis*-DCE efter endt sulfatreduktion. Der ses dog både deklorerings af *cis*-DCE og VC før der observeres begyndende metanproduktion, hvilket tyder på, at der ikke nødvendigvis behøver at være metanogene forhold før fuldstændig deklorerings til ethen kan finde sted.

Generelt stemmer resultaterne fra batchforsøgene rimeligt overens med undersøgelsen af tilstedeværelse af *Dehalococcoides* på lokaliteten. Resultaterne af sediment og vandanalyser viser, at der findes *Dehalococcoides* i prøver udtaget fra morænelersaflejringen med sandslirer (se afsnit 2.6). Antallet af *Dehalococcoides* i det materiale, der er anvendt i batchforsøgene, er dog relativt lavt (<10⁵ celler/L), sammenlignet med, hvad der ses på lokaliteter, hvor der foregår signifikant reduktiv deklorerings (>10⁶ celler/L), hvilket forklarer den meget langsomme nedbrydning.

På baggrund af de udførte forsøg kan det konkluderes, at der ved stimulering med elektrondonor alene sandsynligvis vil kunne opnås fuldstændig deklorerings af TCE til ethen. Forsøgene viser dog, at det kritiske nedbrydningstrin for fuldstændig deklorerings til ethen er nedbrydning af *cis*-DCE til VC og, at der afhængigt af den tilsatte donor, må forventes en længere periode, før der ses videre deklorerings forbi *cis*-DCE. Det er sandsynligt, at tilstedeværelse af sulfat vil virke begrænsende for deklorerings af *cis*-DCE og VC og, at der derfor skal være stærkt reducerende mod metanogene forhold for fuldstændig deklorerings til ethen. De udførte forsøg viser også, at der hurtigt vil opnås fuldstændig deklorerings ved tilsætning af

ChitoremTM, HRCTM og laktat. Dette skyldes primært, at disse donorer omsættes hurtigt og derved skaber gunstige betingelser for vækst af *Dehalococcoides* og dermed deklorering.



Figur 3.4 Nedbrydning af TCE i forsøg med sediment fra boring U101 tilsat forskellige organiske donorer og bakteriekultur KB-1. KB-1 kultur er tilsat efter 60 dage.

I alle forsøg tilsat elektrondonor og bakteriekultur KB-1TM ses nedbrydning af *cis*-DCE til ethen. Bakteriekulturen er tilsat efter ca. 60 dage, og det ses, at nedbrydningen af *cis*-DCE starter straks herefter (se figur 3.4). I tabel 3.6 er angivet både antallet af dage fra start til der ses fuldstændig deklorering til ethen samt antallet af dage fra tilsætning af KB-1 til der ses fuldstændig deklorering til ethen. I forsøg tilsat ChitoremTM og bakterier ses fuldstændig nedbrydning af *cis*-DCE til ethen 60 dage efter tilsætning af bakterier, mens der ses fuldstændig deklorering i forsøg tilsat laktat, propionat og HRCTM mellem 90 til 130 dage efter tilsætning af KB-1. Den langsomste deklorering ses i forsøg med Newman ZoneTM, hvor der 270 dage efter bakterietilsætning endnu ikke ses fuldstændig deklorering af det tilsatte TCE til ethen. Dette skyldes sandsynligvis, at Newman ZoneTM omsættes langsomt, og at dette begrænser de tilsatte bakterier i at deklorere. Når der ses relativt hurtig deklorering i forsøg tilsat laktat eller propionat og bakterier, kan det skyldes, at andre tilstedeværende bakterier i KB-1-kulturen er gode til at fermentere netop disse forbindelser.

Af de udførte forsøg fremgår det, at nedbrydningen af TCE forløber hurtigere end nedbrydningen af *cis*-DCE, hvilket medfører akkumulering af *cis*-DCE. Endvidere ses, at VC nedbrydes relativt hurtigt sammenlignet med *cis*-DCE,

da der ses dannelse af VC og ethen samtidig med, at der foregår nedbrydning af *cis*-DCE. Dette nedbrydningsforløb er i overensstemmelse med andre forsøg udført med KB-1TM, hvor nedbrydningen af *cis*-DCE til VC er fundet at være det hastighedsbegrænsende trin, mens omsætning af VC til ethen var relativ hurtig (Major et al., 2002).

Generelt stemmer disse resultater pænt overens med resultater fra lignende forsøg rapporteret i litteraturen. I forsøg med sediment og grundvand fra en TCE-forurenet lokalitet observeredes nedbrydning af TCE til *cis*-DCE efter en inkubationsperiode på 126 dage. Ved tilsætning af bakteriekultur KB-1TM sås fuldstændig nedbrydning af TCE til ethen efter 205 dage (Castellanos et al., 2002). Lignende resultater er opnået af Major et al. (2002), som observerede fuldstændig nedbrydning af TCE til ethen på mellem 60 til 150 dage efter tilsætning af KB-1TM til nedbrydningsforsøg med sediment og grundvand. I forsøg uden tilsætning af bakteriekultur sås kun nedbrydning af TCE til *cis*-DCE.

Resultaterne stemmer også pænt med treatability-forsøg udført i forbindelse med undersøgelse af potentialet for nedbrydning i det dybereliggende sandmagasin på Rugårdsvej (Jørgensen *et al.*, 2006a). I disse forsøg sås deklorering af TCE til ethen mellem 65 til 150 dage efter tilsætning af bakterier i forsøg med laktat eller propionat. Resultaterne indikerede også et højere potentiale for naturlige nedbrydning i den overliggende moræneler sammenlignet med det dybereliggende sandlag.

3.6 Sammenfatning og anbefalinger

På baggrund af de udførte nedbrydningsforsøg kan følgende konklusioner drages:

- Potentialet for at opnå fuldstændig deklorering af TCE/*cis*-DCE til ethen under naturlige forhold er begrænset. TCE vil dog nedbrydes til *cis*-DCE. Videre deklorering af *cis*-DCE er sandsynligvis begrænset af mangel på elektrondonor, og vil formentlig kun forekomme i mindre grad på lokaliteten
- Det vurderes, at der er et potentiale for at stimulere nedbrydning af TCE/*cis*-DCE ved tilsætning af elektron donor, idet der i hovedparten af forsøgene observeres nedbrydning af *cis*-DCE til VC og ethen. Forsøgene viser dog, at nedbrydningen vil forløbe relativt langsomt afhængig af, hvilken donor der tilsættes. På baggrund af de udførte forsøg kan følgende række listet efter den donor med den højeste dekloreringsrate opstilles: ChitoremTM, HRCTM, laktat, propionat og Newman ZoneTM.
- Tilsætning af bakteriekulturen KB-1TM sammen med elektrondonor sås at føre til fuldstændig nedbrydning af TCE/*cis*-DCE til ethen inden for en periode på 60 til 150 dage
- På lokaliteten er der naturligt jern- og sulfatreducerende forhold, hvilket betyder, at der ved tilsætning af elektrondonor skal tages højde for et ekstra forbrug til reduktion af jern og sulfat. Det er sandsynligt, at tilstedeværelse af sulfat vil virke begrænsende for deklorering af *cis*-DCE og VC, og at der derfor skal være stærkt reducerende mod metanogene forhold for optimal deklorering af *cis*-DCE og VC til ethen

På baggrund af de udførte forsøg anbefales det at tilsætte donor sammen med bakterier, da forsøgene viser, at nedbrydningen af de klorerede stoffer formentlig vil forløbe relativt langsomt ved stimulering med donor alene.

Valget af elektrondonor vil udover donorens evne til at stimulere anaerob deklorering også afhænge af donorens fysiske egenskaber, som vil have indflydelse på, hvordan donoren spredes i akviferen. Vælges en donor, der omsættes hurtigt og spredes hurtigt, kan det være nødvendigt at gentilsætte donor, særligt i et passivt system, hvor donor ikke recirkuleres og derfor forsvinder ud af behandlingsområdet. De udførte batchforsøg undersøger alene donorens evne til at stimulerer anaerob deklorering i et totalt opblandet system.

3.7 Valg af donor til pilotprojekt

På baggrund af resultaterne fra laboratorieforsøgene samt en vurdering af de enkelte donorer (bl.a. ud fra økonomi og felterfaringer fra udenlandske sager), blev det valgt at anvende Newman Zone som:

- er langsomt virkende/omsættelig (1-2 år)
- er en relativ billig donor
- kan opløses i vand og kan derfor injiceres gennem traditionelle filtersatte borer og kan spredes i et relativt stort område

Det bemærkes, at der kun forelå foreløbige resultater af treatability-forsøgene (ca. 3-4 måneder), ved udvælgelse af donor. På dette tidspunkt var det derfor ikke kendt, at Newman Zone var den donor med den langsomste omsætning af klorerede opløsningsmidler.

Laktat blev fravalgt da den forbruges relativt hurtigt og derfor ikke er så velegnet til oprensning i lerjorde. Det bemærkes, at Newman Zone indeholder ca. 4 % natriumlaktat.

Forsøg med HRC viste en god omsætning af klorerede opløsningsmidler til ethen. HRC blev fravalgt da denne donor er meget tyktflydende og det blev vurderet, at det ville være vanskeligt at få denne fordelt i sandslirefeltet. Desuden er HRC dyrere end Newman Zone.

Chitorem viste ligeledes god og hurtig omsætning af klorerede opløsningsmidler til ethen, men da chitorem findes på pulverform og ikke kan injiceres på væskeform, blev chitorem fravalgt som donor.

Propionat viste også gode resultater ved laboratorieforsøgene, men blev fravalgt da der kun er få felterfaringer med denne donor.

3.8 Dimensioneringsgrundlag

3.8.1 Beregning af donorforbrug

Forbrug af elektrondonor vil afhænge af de opløste og sedimentbunde elektronacceptorer samt mængden af klorerede stoffer. De opløste elektronacceptorer er typisk ilt, nitrat og sulfat. For de sedimentbundne elektronacceptorer er det reduktion af biologisk tilgængeligt jern og til dels mangan, som normalt er den største forbruger af donor. Ofte vil de sedimentbundne elektronacceptorer forbruge væsentlig mere donor end de opløste elektronacceptorer. Er der høje koncentrationer af sulfat eller klorerede forureningskomponenter til stede, kan donorbehovet til reduktion af disse stoffer dog være væsentligt.

Beregningen af donorforbrug er udført i to trin:

- Beregning af donorforbrug på baggrund af kendskab til opløste og sedimentbundne elektrondonorer inkl. klorerede ethener
- Beregning af, hvor meget donor der skal tilsættes for, at hele porevolumen i testområderne er fyldt op med donor

3.8.1.1 Beregning af donorforbrug på baggrund af kendskab til opløste og bundne elektronacceptorer inkl. klorerede ethener

Tabel 3.7 og 3.8 viser en beregning af donorforbruget i de to testfelter beregnet ud fra målte koncentrationer af opløste og sedimentbundne elektronacceptorer. I beregningen af det samlede donorforbrug indgår også forbruget til reduktion af de klorerede forureningskomponenter. Ved beregningen er anvendt de maksimalt målte koncentrationer i de to testfelter. Donorbehovet til reduktion af opløste elektronacceptorer er baseret på vandkoncentrationer, mens donorbehovet til de sedimentbundne elektronacceptorer samt klorerede stoffer er baseret på sedimentanalyser (data findes i bilag 3). Elektrondonorforbruget til reduktion af jern(III) er beregnet på baggrund af en jernoxideringskapacitet på 6,2 $\mu\text{eq/g}$ målt ved ekstraktion med 0,5 M HCl (se notat om oxideringskapacitet i Jørgensen *et al.*, 2006b). Ved beregning af elektrondonorforbruget til reduktion af mangan(IV) er antaget, at mangan(IV) udgør 10% af jernoxideringskapaciteten (0,6 $\mu\text{eq/g}$). Beregningen er udført ved først at beregne donorforbruget i form af hydrogen, idet den specifikke sammensætning af Newman Zone ikke kendes. Firmaet, der producerer Newman Zone, har dog oplyst, at der per kg produkt kan dannes 88 mol H_2 .

I tabel 3.7 og 3.8 er donorforbruget angivet pr. m^3 akvifer. Det fremgår, at de klorerede ethener, grundet de meget høje koncentrationer målt på lokaliteten, sammen med jern er de dominerende elektronacceptorer. Volumen for hvert af de to testfelter er beregnet til godt 40 m^3 (se tabel 3.9). I beregningen er antaget en influensradius på 2,5 m og en mægtighed af testfelterne på 2 m. Det samlede donorbehov til hhv. sandslirefeltet og frakturefeltet udgør 2,9 kg og 3,3 kg Newman Zone.

Tabel 3.7 Beregning af donorforbrug i sandslirefelt på baggrund af kendskab til opløste og sedimentbundne elektrondonorer. Beregningerne er baseret på de maksimale målte koncentrationer.

Sandslirefelt	Reaktionsligning	Molvægt af acceptor	Donor/acceptor	Mængde acceptor	Donorforbrug	Donorforbrug
		g/mol	mg/mg	mg/m ³	kg/m ³	kg
Ilt-reduktion	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	32,00	0,13	0	0,0000	
Nitrat-reduktion	$5/2\text{H}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	62,01	0,08	0	0,0000	
Mangan-reduktion	$\text{H}_2 + \text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}^+$	54,94	0,04	31764	0,0012	
Jern-reduktion	$2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+$	55,85	0,02	317642	0,0057	
Sulfat-reduktion	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{HS}^- + 7\text{H}^+$	96,07	0,08	9900	0,0008	
TCE-reduktion	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$	131,38	0,05	43733	0,0020	
DCE-reduktion	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	96,94	0,04	77038	0,0032	
VC-reduktion	$\text{C}_2\text{ClH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	62,50	0,03	2046	0,0001	
Total forbrug af H ₂ i felt					0,0129	0,51
Total forbrug af Newman zone (i kg emulsion) i sandslirefelt (volumen behandlet: højde 2m, radius 2,5 m = 39,27 m ³)					0,073	2,880

Tabel 3.8 Beregning af donorforbrug i frakturefelt på baggrund af kendskab til opløste og sedimentbundne elektrondonorer. Beregningerne er baseret på de maksimale målte koncentrationer.

Frakturefelt	Reaktionsligning	Molvægt af acceptor	Donor/acceptor	Mængde acceptor	Donorforbrug	Donorforbrug
		g/mol	mg/mg	mg/m ³	kg/m ³	kg
Ilt-reduktion	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	32,00	0,13	0	0,0000	
Nitrat-reduktion	$5/2\text{H}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	62,01	0,08	0	0,0000	
Mangan-reduktion	$\text{H}_2 + \text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}^+$	54,94	0,04	31764	0,0012	
Jern-reduktion	$2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+$	55,85	0,02	317642	0,0057	
Sulfat-reduktion	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{HS}^- + 7\text{H}^+$	96,07	0,08	82076	0,0068	
TCE-reduktion	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$	131,38	0,05	948	0,0000	
DCE-reduktion	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	96,94	0,04	23102	0,0010	
VC-reduktion	$\text{C}_2\text{ClH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	62,50	0,03	586	0,0000	
Total forbrug af H ₂ i felt					0,0147	0,58
Total forbrug af Newman zone (i kg emulsion) i frakturefelt (volumen behandlet: højde 2m, radius 2,5 m = 39,27 m ³)					0,083	3,279

Tabel 3.9 Beregning af behandlingsvolumen i de to testfelter

Sandslirfelt	
Influensradius	2,5 m
Areal af influensområde	19,6
Mægtighed af influensområde	2 m
Volumen af influensområde	Areal * mægtighed: $19,6 * 2 = 39,27 \text{ m}^3$

*: Der er taget udgangspunkt i influensområde som er beregnet på baggrund af partikelbaner. Det bemærkes, at der regnes med et mindre influensområde end i afsnit 3.2.2. Det skyldes, at der efterfølgende er udført scenarier med tættere boringsplacering.

3.8.1.2 Beregning af, hvor meget donor i volumen, der kan injiceres i de to testfelter; sandslirfeltet og frakturefeltet

I det følgende er det maksimale volumen af donor, der kan injiceres i de to testfelter beregnet. I frakturefeltet er antaget en frakturtykkelse på 1 cm samt, at der laves en fraktur per m. I sandslirfeltet er antaget en tykkelse af de naturlige sandslirer på 0,1 cm. Endvidere er det antaget, at der for hver meter laves ca. 10 sandslirer, hvilket totalt svarer til en samlet sandslirer på 1 cm. Porøsiteten for sandslirer og frakturer er antaget til 0,4. Resultatet bliver, at der maksimalt kan være 80-100 liter donor-opløsning i hver fraktur og for hver vertikal meter laves med sandslirer (se tabel 3.10). Den totale donoropløsning der kan tilføres de to testfelter (2 frakturer + 2 meter laves med sandslirer) bliver 320-400 liter.

Tabel 3.10 Beregning af den maksimale donormængde der kan injiceres i de to testfelter. Beregningerne er udført for både en influensradius på 2,5 og 3 m.

Gns. tykkelse af fraktur og sandslirer i 1 m ler vertikalt	Donors influensradius	Porøsitet af fraktur og sandslirer	Porevolumen af fraktur og sandslirer	Porevolumen af fraktur og sandslirer
m	m		m ³	liter
0,01	2,5	0,4	0,07854	79
0,01	3	0,4	0,113097	113

Ved injektion af Newman Zone anbefales det, at der injiceres en 10%-opløsning af det rene produkt. Newman Zone som rent produkt består af 50% sojabønne olie, 4% laktat, additiver og 50% vand. Det vil sige, at en 10%-opløsning af Newman Zone indeholder 5% sojabønne olie. Ved injektion af den maksimale mængde på 80-100 liter i hver fraktur eller for hver m ler med sandslire kan der altså tilføres 8-10 liter donor som rent produkt. Med en densitet på 0,953 kg/L giver det 7,6-9,5 kg donor. Dette er væsentlig mere end donorbehovet for de to testfelter beregnet på baggrund elektronacceptorer som til sammenligning var 2,9 kg og 3,3 kg Newman Zone for hhv. sandslirefeltet og frakturfeltet.

Ved beregningerne af donorbehovet er der ikke taget højde for tilstrømning af opløste elektronacceptorer som f.eks. nitrat og sulfat. Beregninger har dog vist, at under antagelse af absolut maksimal tilstrømning til testfelterne vil dette føre til en fordobling af donorforbruget i sandslirefeltet, mens der kun er tale om en 20% maksimal forøgelse i frakturfeltet. For at tage højde for usikkerhed i donorforbruget er anvendt en sikkerhedsfaktor på 3 svarende til, at der til hver injektionsboring i de to testfelter skal injiceres godt 10 kg Newman Zone, svarende til ca. 100 liter donor-opløsning (10%-opløsning).

Af praktiske grunde blev der anvendt en 5 % opløsning, idet en 10%-opløsning af Newman Zone kan være for "tyk" til at trænge gennem de meget tynde sandslirer i sandslirefeltet. Det blev derfor valgt at fortynde opløsningen til 5%, og så injicere det dobbelte volumen. Der blev stilet mod at injicere ca. 200 liter 5%-løsning til hver injektionsfelt svarende til 10 kg Newman Zone, hvilket også passer med at man får udskiftet hele porevolumen i testfelterne.

4 Etablering af testfelter

4.1 Valg af testdesign

Til test af oprensningssmulighederne i moræneleren og det øvre sekundære magasin er der etableret 2 testfelter; frakturfelt (afsnit 4.2) og sandslirefelt (afsnit 4.3). Placeringen af de to testfelter fremgår af figur 2.2.

I frakturfeltet testes muligheden for oprensning i den tætte ler (lag 2d i tabel 2.2) ved etablering af kunstige sandfyldte sprækker.

I sandslirefeltet testes muligheden for oprensning i det øvre sekundære magasin (lag 2b og 2c i tabel 2.2).

I begge felter er testet et passivt oprensningssystem, hvor der injiceres donor og bakterier til formationen via injektionsboringer, hvorefter oprensningseffekten følges ved monitoring og udtagning af kerneprøver.

4.2 Etablering af frakturfelt

4.2.1 Frakturering

Med henblik på at danne kunstige sprækker i den tætte moræneler ca. 6-8 m u.t. blev der i februar 2005 udført 2 fraktureringer i det nordligste testfelt (frakturfelt). Fraktureringerne blev udført hhv. 6 og 7,5 m u.t. (svarende til lag 2c og 2d i tabel 2.2) af Brøndborerfirmaet Brøker, Holbæk.

Princip for frakturering

Indledningsvis nedbores der et fraktureringsrør (forerør) i midten af testfeltet. Røret nedbores til den ønskede frakturdybde og trækkes ca. 20 cm retur (op). Med en roterende højtryksdysse (vand) skæres der to horisontale, cirkulære åbningsspalter med ca. 1 cm afstand i den ønskede frakturdybde. Herefter oprenses boringen ved at skylle med vand.

På toppen af fraktureringsrøret monteres der et tryktæt system med en slange, hvorigennem frakturingsvæske iblandet sand pumpes til boringen.

Fraktureringsvæsken består af en gele (vand og "guar" ~gelepulver), som med konstant flow pumpes til en roterende snegl, hvor en afmålt mængde epoxyindfarvet sand tilsættes. Der tilsættes et stof (borax), der får geleen til at krydsbinde til lange tråde (sej konsistens), således at sandet bliver båret oppe i gelemassen. Der tilsættes endvidere en enzyembreker, som skal opløse geleen, når fraktureringen er udført.

Når gelemassen (fraktureringsvæske og sand) har den rigtige konsistens, pumpes den i fraktureringsboringen, hvor den presses ud igennem åbningsspalten. Trykket fra gelemassen skaber en sprække, som i teorien bevæger sig cirkulært ud fra fraktureringsboringen. Sprækkens radius afhænger således i teorien af, hvor meget gelemasse der pumpes i boringen.

Systemet, hvorfra gelemassen pumpes ud i boringen, er forsynet med en trykmåler. På denne trykmåler registreres der ved et normalt fraktureringsforløb en trykstigning indtil fraktureringen starter (når frakturen åbnes ved åbningsspalten), hvorefter trykket falder til lidt over starttrykket.

I fig. 4.1 ses foto fra fraktureringen på Rugårdsvej 234.



Figur 4.1 Foto fra frakturering på Rugårdsvej 234: øverst ses anlægget og de to fraktureringsboringer, nederst ses gelemassen med grønt sand, som blev anvendt i den dybe fraktur

Under fraktureringen (imens gelemassen presses ud) kan der forekomme en hævnig af jordlagene over frakturen. Ved at etablere en række målepunkter på overfladen og måle kontinuert under fraktureringen, kan man således få et billede af sprækkens udbredelse.

Nogle timer efter fraktureringen opløser enzyembreakeren gelemassen, og der er sand og vand tilbage i den dannede sprække.

Feltobservationer

Fraktureringen forløb ifølge Brøker efter planen, dvs. at de forventede mængder sand/gele blev presset ud på forventet tid. Der blev anvendt 250 kg rødt sand til frakturen 6 m u.t. og 250 kg grønt sand til frakturen 7,5 m u.t.

Data fra landmåleren er vedlagt i bilag 5. Ved udførelsen af den dybe fraktur var de største registrerede terrænhævninger på hhv. 1,6 cm (pkt. 3) og 0,8 cm (pkt. 4). I målepunkt 3 sydøst for fraktureringspunktet ses hævnungen med det samme, og hævnungen er ikke aftaget ved sidste måling. I overensstemmelse hermed er det ved det efterfølgende borearbejde konstateret, at en meget stor andel af det grønne sand er presset ud øst for fraktureringspunktet. Ved udførelsen af den øvre fraktur var de største registrerede terrænhævninger på 0,6 cm (pkt. 1 og pkt. 9). Der er i et enkelt målepunkt (pkt. 2) registreret en terrænhævning på 17 cm, hvilket vurderes at være en fejl, da en sådan terrænhævning ville kunne ses med det blotte øje. Der er ikke nogen umiddelbar sammenhæng mellem de registrerede hævnungen ved den øvre fraktur og de efterfølgende feltobservationer i forbindelse med borearbejde.

Under udførelsen af den dybe fraktur blev der dannet en smal revne langs en nord-syd-orienteret samling i asfalten tæt på fraktureringspunktet. Den revne blev udvidet i forbindelse med udførelsen af den øvre fraktur.

Vandstanden i boring AB1, B117-kort (5-6 m u.t.) og B123-kort (5,5 - 6,5 m u.t.) blev målt under udførelsen af den dybe fraktur. Der kunne konstateres kraftig vandstigning i B123-kort og B117-kort (> 1m), mens vandet kun steg nogle cm i AB1. Der var ingen tegn på, at gelen var kommet i selve boring B117-kort. Efterfølgende blev de dybere filtre checket. I B117-dyb (9 - 9,5 m u.t.) kunne der observeres en stigning i vandstanden på ca. 4 cm, mens ingen ændring kunne måles i B123-dyb (12,5 - 14,5 m u.t.). Den efterfølgende dag var vandstanden retableret.

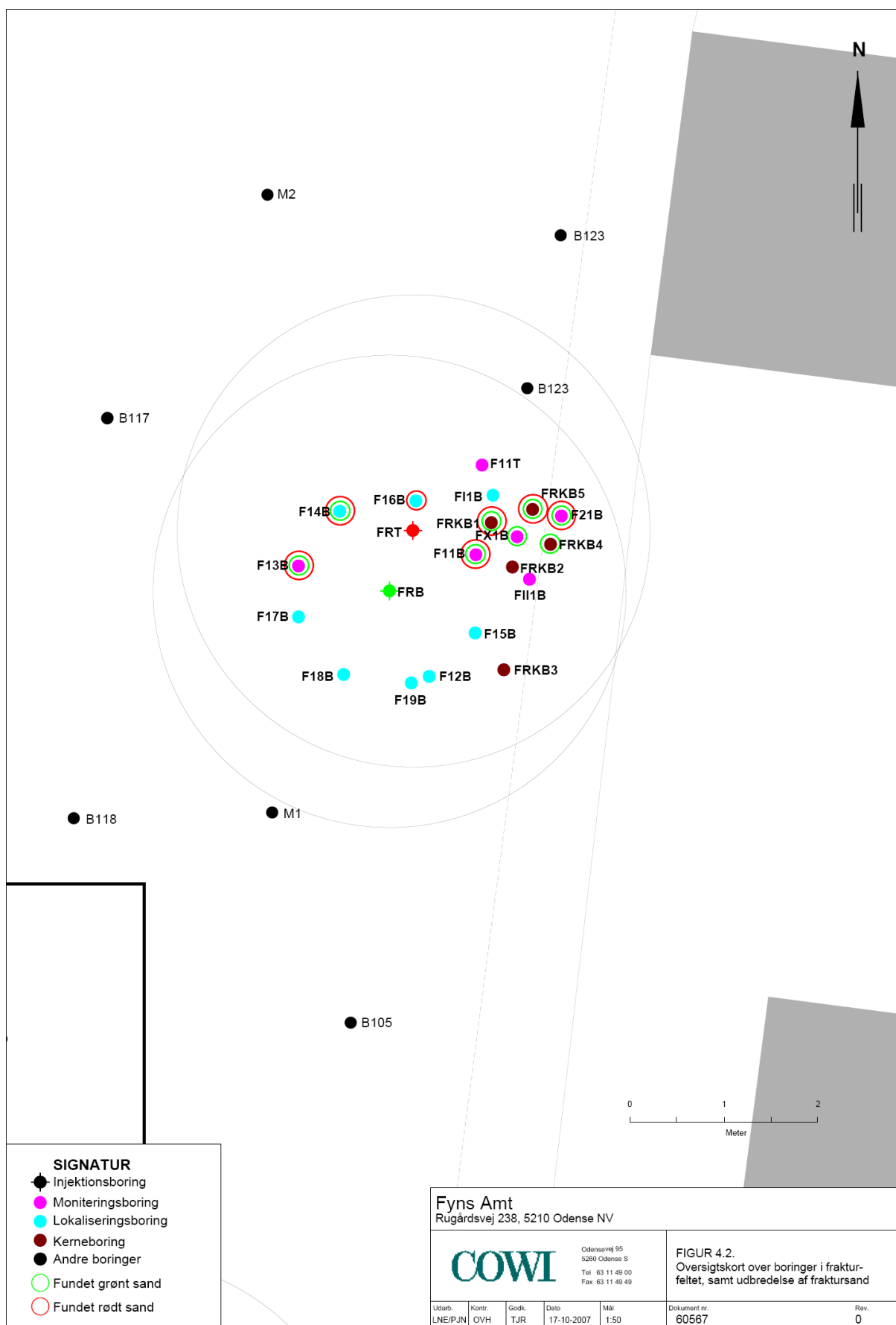
Under udførelsen af den øvre fraktur steg vandstanden i B117-kort hurtigt kraftigt (overløb), mens vandspejlet i B123-kort ikke steg ret meget.

4.2.2 Boringer i frakturfelt

Tabel 4.1 og figur 4.2 viser oversigt og placering af boringer i frakturfeltet. Borejournaler er vedlagt i bilag 4. Der foreligger dog ikke borejournaler for de to fraktureringsboringer udført af Brøker samt lokaliseringsboringer uden forekomst af fraktursand..

Injektionsboringer

Efter fraktureringen blev fraktureringsboringerne (FRT og FRB) filtersat med ID 63 mm filterrør og gruskastet hhv. 5,8-6 m u.t. og 7,3-7,5 m u.t. Forerørene (jern), som frakturerne blev udført fra, blev afskåret ved terræn og monteret med gevind med henblik på montering af tryktæt system ved den efterfølgende injektion af donor.



Figur 4.2 Oversigtskort med borer i frakturefeltet samt udbredelse af frakturetsand. cirkler markerer 2,5 m radius fra injektionsboringerne FRT (øvre) og FRB (nede). grøn cirkel angiver boring med grønt frakturetsand og rød cirkel angiver rødt frakturetsand i moræneler. i øvrige borer blev der ikke truffet frakturetsand.

Tabel 4.1 Boringsoversigt i frakturefelt

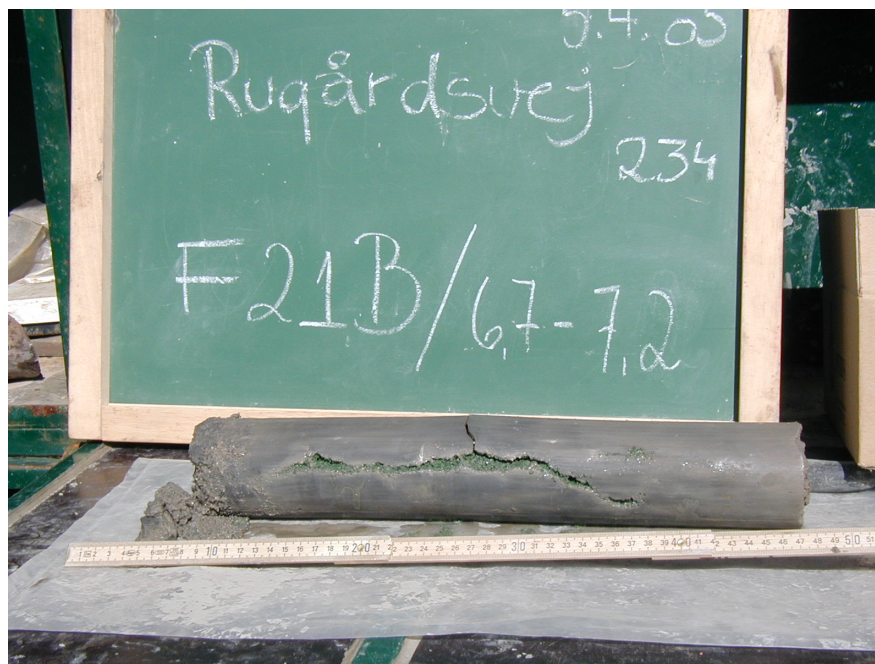
Boring	Dybde (m u.t.)	Filtersætning (m u.t.)	Filtertype	Formål	Udført
FRT	6,0	5,8-6,0	63 mm PEH	Injektion	februar 2005
FRB	7,5	7,3-7,5	63 mm PEH	Injektion	februar 2005
F11B	7,2	6,7-7,0	lille stålfilter	Monitering	april 2005
F11T	5,7	5,3-5,6	lille stålfilter	Monitering	april 2005
F13B	7,8	6,9-7,2	lille stålfilter	Monitering	april 2005
F21B	7,2	6,8-7,1	lille stålfilter	Monitering	april 2005
F111B	7,2	7,05-7,35	lille stålfilter	Monitering	april 2005
FX1B	7,4	7,05-7,35	lille stålfilter	Monitering	april 2005
F14B	7,2	Ingen	Ingen	Lokalisering	april 2005
F16B	7,2	Ingen	Ingen	Lokalisering	april 2005
F12B	7,3	Ingen	Ingen	Lokalisering	april 2005
F15B	7,5	Ingen	Ingen	Lokalisering	april 2005
F11B	7,3	Ingen	Ingen	Lokalisering	april 2005
F17B	7,5	Ingen	Ingen	Lokalisering	april 2005
F18B	7,5	Ingen	Ingen	Lokalisering	april 2005
F19B	7,5	Ingen	Ingen	Lokalisering	april 2005
FRKB1	7,9	Ingen	Ingen	Kerneboring	september 2005
FRKB2	8,0	Ingen	Ingen	Kerneboring	september 2005
FRKB3	7,9	Ingen	Ingen	Kerneboring, reference	september 2005
FRKB4	7,8	Ingen	Ingen	Kerneboring	oktober 2006
FRKB5	7,8	Ingen	Ingen	Kerneboring	oktober 2006

Lokaliseringsboringer og monitoringsboringer

Der er udført en række boringer i frakturefeltet i april 2005 med henblik på lokalisering af frakturer samt installation af monitoringsfiltre til vandprøvetagning fra frakturer (se tabel 4.1 og figur 4.2). Borearbejdet er udført af COWI A/S. Der blev boret omtrent i en fuld cirkel omkring frakturboringen i ca. 1 m's afstand til en dybde på 7,3 til 7,5 m u.t.

Udbredelse af fraktursand fremgår af figur 4.2, geologisk tværsnit på figur 4.4 og på borejournaler i bilag 4.

I F14B, nordvest for fraktureringspunktet, blev det konstateret, at den øverste fraktur (rødt sand) havde banet sig vej op i fyldlaget 3 m u.t., hvorfor den øverste fraktur blev vurderet at være uegnet til monitorering.



Figur 4.3 Foto med fraktursand

Moniteringsboringerne er filtersat med Prepacked Stainless Steel Screen Implants, -se foto i figur 4.5. Fremgangsmåden ved filtersætningen af moniteringsboringerne i de to testfelter er beskrevet i afsnit 4.3.1. Filtersætningen fremgår af borejournalerne.

Boringer til udtagning af kerner til laboratorietest

Der er efterfølgende udført 5 kerneboringer til undersøgelse af effekten af oprensningen i lermatrix) i frakturfeltet; hhv. 3 boringer (FRKB1-FRKB3) i september 2005 og 2 boringer (FRKB4-FRKB5) i oktober 2006. Borearbejdet er udført af COWI A/S.

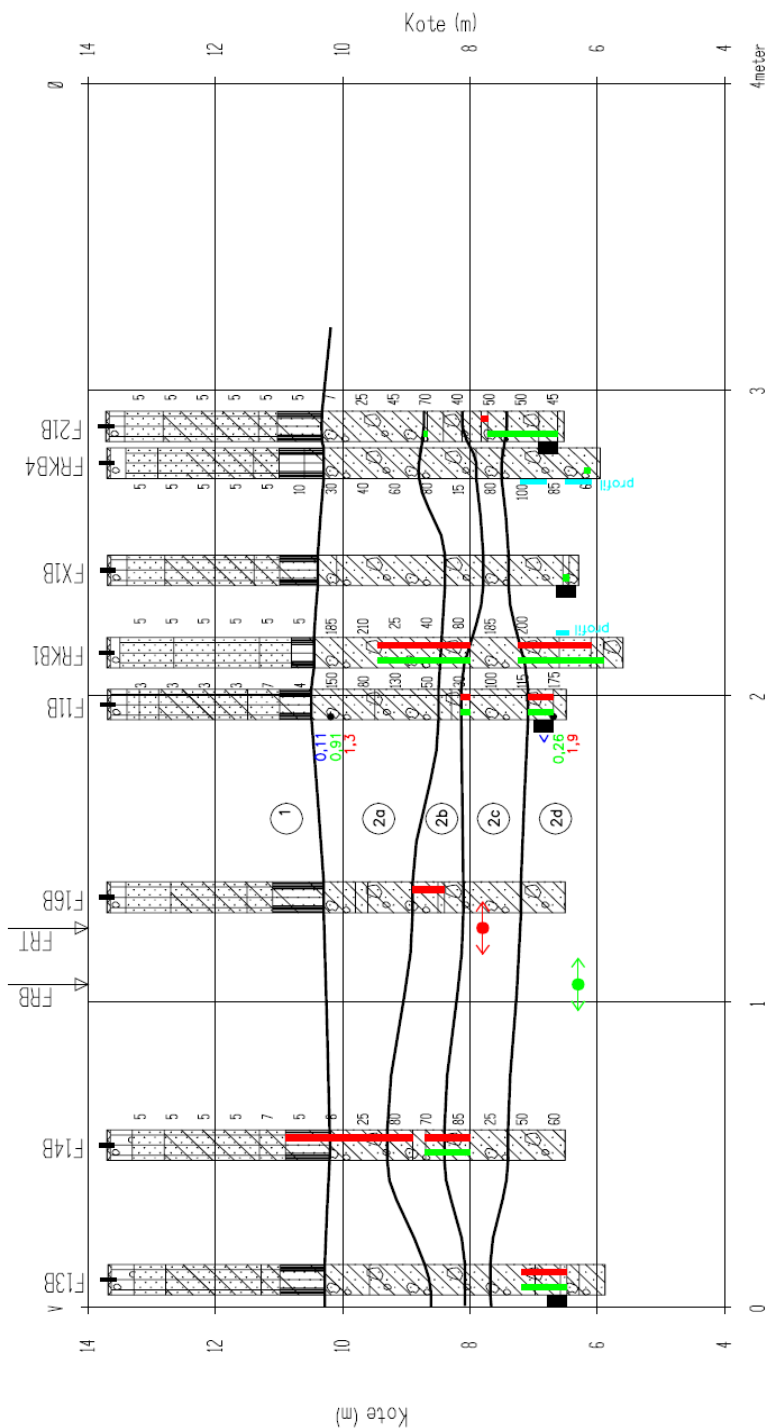
Boringerne blev udført som 6" snegleboringer med foring og kernerne er udtaget med A-rør. Boringerne er efterfølgende afproppet. A-rør blev valgt til kerneprøvetagning frem for Geoprobekerner, idet den større diameter muliggjorde en finere diskretisering af delprøvetagningen for et betydeligt antal parametre med et rimeligt lavt detektionsniveau. Desuden vurderes der at være mindst risiko for tab af de mest flygtige stoffer fra kerner i tætsiddende stålrør.

Den ene kerneprøve fra 2005 blev udtaget i nogen afstand fra den observerede sprække som reference/kontrol. De øvrige blev udtaget mindre end ½ meter fra moniteringsboringerne fra et dybdeinterval, hvor midt-øvrekerne svarede til observeret fraktur med farvet sand i moniteringsboringer, og nedre kerne er udtaget umiddelbart derunder. Kerneprøverne fra 2006 er udtaget over et 1½ gange så langt interval i boringerne (3 frem for 2 kerner fra hver boring). Enderne af kernerne blev forseglet med alu-film og prop og/eller hætte samt tape. De blev placeret i køleboks/kølerum indtil delprøvetagning blev foretaget (indenfor 1 uge). I kerneboringerne FRKB1, FRKB4 og FRKB5 blev der observeret fraktursand. Placeringen af disse boringer i frakturfeltet fremgår af figur 4.2.

Kernen fra FRKB1 repræsenterende intervallet 6,75-7,25 m u.t. blev udvalgt til detaljeret prøvetagning (2005). I denne kerne blev konstateret grønt sand i bunden samt en grøn sandstribе nær toppen. Dybere i samme boring blev

observeret et større indslag af grønt sand, jf. tabel 4.2. Kernerne fra FRKB2 og FRKB3 blev anvendt som kontrol/referencekerner. I disse 2 borer blev ikke observeret fraktursand.

To kerner fra FRKB4 repræsenterende intervallerne 6,25-6,7 med misfarvet sandslire og 7,15-7,75 med indslag af grønt sand, jf. tabel 6.1, samt 1 kerne fra FRKB5 repræsenterende intervallet 6,25-6,85 med grøn sandlinse, jf. tabel 4.2, blev udtaget til detaljeret prøvetagning (2006).



Figur 4.4. Vest-øst tværsnit gennem testfeltet med angivelse af observationer af fraktursand (grøn for grønt fraktursand, rød for rødt fraktursand) og injektionsdybde for fraktursand (FRT og FRB). De angivne niveauer for fraktursand angiver hvor der er observeret indslag af fraktursand. Der er således ikke tale om rent fraktursand. Boreprofiler i bilag 3 viser en mere detaljeret angivelse af mængden af fraktursand.

SIGNATURER



Grønt sand
Rødt sand

Filtersat interval

TCE (mg/kg TS)
VC (mg/kg TS)
Cis-DCE (mg/kg TS)

1.8
1.8
1.8

Fyns Amt Rugårdsvej 238, 5210 Odense NV				Profil VEST – ØST frakturfelt PID, jordprøver og fraktursand			
COWI				Odensevej 95 5250 Odense S Telefon 63 11 49 00 Telefax 63 11 49 48			
Løsnings- LINE PUN		Kontr.- LINE TJR		Dato 23.maj 2007		Dokument nr. 60567	
						Tegnr.	

Fotos fra udførelse af KB1 og KB4 er vist i figur 4.5 og 4.6. Foto af de enkelte kerner er vist i afsnit 7 sammen med resultaterne.



Figur 4.5 Udtagelse af A-rørskerne. Bund af kerne fra FRKB1 6,75-7,25 m u.t. ML med grønne sandslirer fra FRKB1 4,4-5,4 m u.t.



Figur 4.6 Moræneler med grøn sandslire fra FRKB4 7,6-7,75 m u.t.

4.2.3 Vurdering af frakturer

Figur 4.2, figur 4.4 og tabel 4.2 viser observationerne af fraktursand i monitoringsboringerne og i kerneboringerne.

Det var hensigten at få etableret sprækker på ca. 1 cm tykkelse i henholdsvis 6 og 7,5 m's dybde og med en radius på ca. 2,5 m. Resultaterne fra de udførte boringer viste overordnet, at udbredelsen af sprækkerne ikke var så homogene som forventet. Der blev observeret fraktursand i flere dybder (typisk 1 - 2 cm tykke) og nogle steder blev der kun observeret enkelte farvede sandkorn. Generelt blev der primært observeret sprækker i østlig retning samt i mindre grad mod nord og vest i op til 2 m's afstand fra frakturboringen. I disse retninger er sprækkerne ikke afgrænset horisontalt, så influensradius kendes ikke præcist. Mod syd blev der ikke konstateret sprækker.

I den nederste sprække (FRB med grønt sand) blev der fundet tydelige indslag af grønt sand i alle retninger bortset fra mod syd. Denne sprække er udført i den hårde, nedre del af moræneleren. De største forekomster af grønt sand blev fundet mod øst. Her blev der fundet grønt sand i 2 m's afstand fra frakturboringen. Udbredelsen af det grønne sand blev ikke afgrænset horisontalt. I boring F21B blev der observeret en lodret grøn sandstribе, se foto i figur 4.3. Det vurderes, at den nederste fraktur, har bevæget sig lidt opad.

Udbredelsen af den øverste sprække (FRT med rødt sand) er mere uklar. Sprækkerne har således bevæget sig både opad (til bund af fyldlaget) og nedad. Der blev fundet rødfarvet sand i næsten 2 m's afstand (F21B). Mod syd blev der ikke observeret sprækker.

Ved vandprøvetagning fra frakturfeltet (nederste fraktur) skete der en hurtig tilstrømning af grundvand, hvilket viser at der er sket en markant forøgelse af permeabiliteten i den hårde moræneler.

Sammenfattende vurderes det, at der er etableret sprækker i moræneleren i mindst 1-2 m fra frakturboringen, bortset fra i sydlig retning. Der er nok ikke tale om deciderede sprækker med homogent farvet sand, men mere tynde spredte sprækker i flere niveauer (både horisontale og vertikale) hvoraf nogle sandsynligvis er knyttet til naturlige sandstriber. Den nederste sprække i den hårde moræneler er den mest homogene og den sprække med den største udbredelse.

Erfaringer fra Nilson et. al (2007) fra et forsøgsprojekt i Polen med hydraulisk frakturering viste, at det er muligt at etablere homogene sprækker i op til 5 m fra frakturboringen. Disse sprækker blev etableret af samme boreentreprenør som på Rugårdsvej 234 (Brøker A/S). Sprækkernes udbredelse og tykkelse blev bestemt ved at grave render ned under den forventede sprækkedybde. Projektlederen Bertil Nilson fra GEUS vurderer, at traditionelle boringer ikke er særlig gode til at lokalisere sprækkerne. Dette aspekt skal tages i betragtning på Rugårdsvej, hvor vi har vurderet sprække-udbredelsen på baggrund af boringer og nivellement. Det kan således ikke udelukkes, at sprækkedannelserne på Rugårdsvej 234 måske er mere homogene end beskrevet ovenfor.

Tabel 4.2 Observationer af fraktursand i monitoringsboringer og kerneboringer.

	Boring	Afstand fra Injektion (m)	Filter- hhv. kernedybde (m u.t.)	Observationer af farvet sand fra frakturering, dybdeintervaller (m u.t.)
Monitoringsboringer	F11B april 2005	1	6,7-7,0	5,4-5,6 ML med 2 sandstriber, grønt og rødt sand 6,6-7,0 ML med grønt og rødt sand
	FX1B April 2005	1,5	7,0-7,3	7,1-7,2 Grøn sandstribe i ML
	F21B April 2005	2	6,8-7,1	5,9-6,0 Sandstribe med enkelte røde korn i ML 6,0-6,3 ML med lommer af grønt sand 6,3-6,8 ML med lommer af grønt sand 6,8-7,1 ML med lodret grøn sandstribe
	F13B April 2005	1	6,9-7,2	6,0-6,7 ML med rødt og grønt sand 6,7-7,1 ML med enkelte korn af rødt og grønt sand 7,1-7,2 Sand, rødt og grønt
	Øvrige monitoringsboringer, April 2005			Ingen
Kerneboringer	FRKB1 September 2005	1,25	6,75-7,25 Og 7,25-8,15	4,4-5,4 ML med grønne sandstriber 6,6 Enkelt grøn sandstribe 6,76-6,79 Grønt sand 7,21-7,75 Grønt sand med lerklumper 7,75-7,95 Ler med grønt sand, blødt, fugtigt
	FRKB2 September 2005	1,25	6,75-7-6,90 Og 7,4-7,8	Ingen
	FRKB3 September 2005	1,5	6,75-7,25	Ingen
	FRKB4 Oktober 2006	1,75	6,25-6,7 6,7-7,15 Og 7,15-7,75	6,37 Naturlig sandslire, med gråsort "snask" 7,6-7,75 Grønt sand, med gråsort "snask"
	FRKB5 Oktober 2006	1,75	6,25-6,85 6,85-7,3 Og 7,3-7,9	6-7 ML med grønne og grå sandstriber (obs. ved borearbejde). Øvre kerne: Blød våd ler med ringe kerneudbytte. 6,55 Grønt sand (obs. i kerne)

FRKB3 er udført som kontrol udenfor området med fraktursand-observationer. Da der ikke er truffet fraktursand eller tegn på tilstedeværelse af donor i FRKB2 er kerner fra denne boring også anvendt som referencekerner.

4.3 Etablering af sandslirefelt

4.3.1 Boringer i sandslirefelt

Placering af boringer i sandslirefeltet fremgår af figur 4.7. Borejournaler er vedlagt i bilag 4. Injektionsboringer og monitoringsboringer er udført i april 2005. Borearbejdet er udført af COWI A/S.

Injektionsboringer

Der er udført 2 injektionsboringer (SST og SSB) i sandslirefeltet. Boringerne er filtersat med 63 mm PEH-rør i det øvre sekundære magasin i niveauer svarende til hhv. lag 2b (SST) og 2c (SSB) i tabel 2.2. Filtersætningen fremgår af borejournalerne. Boringerne er afproppet med betonstabiliseret bentonit.

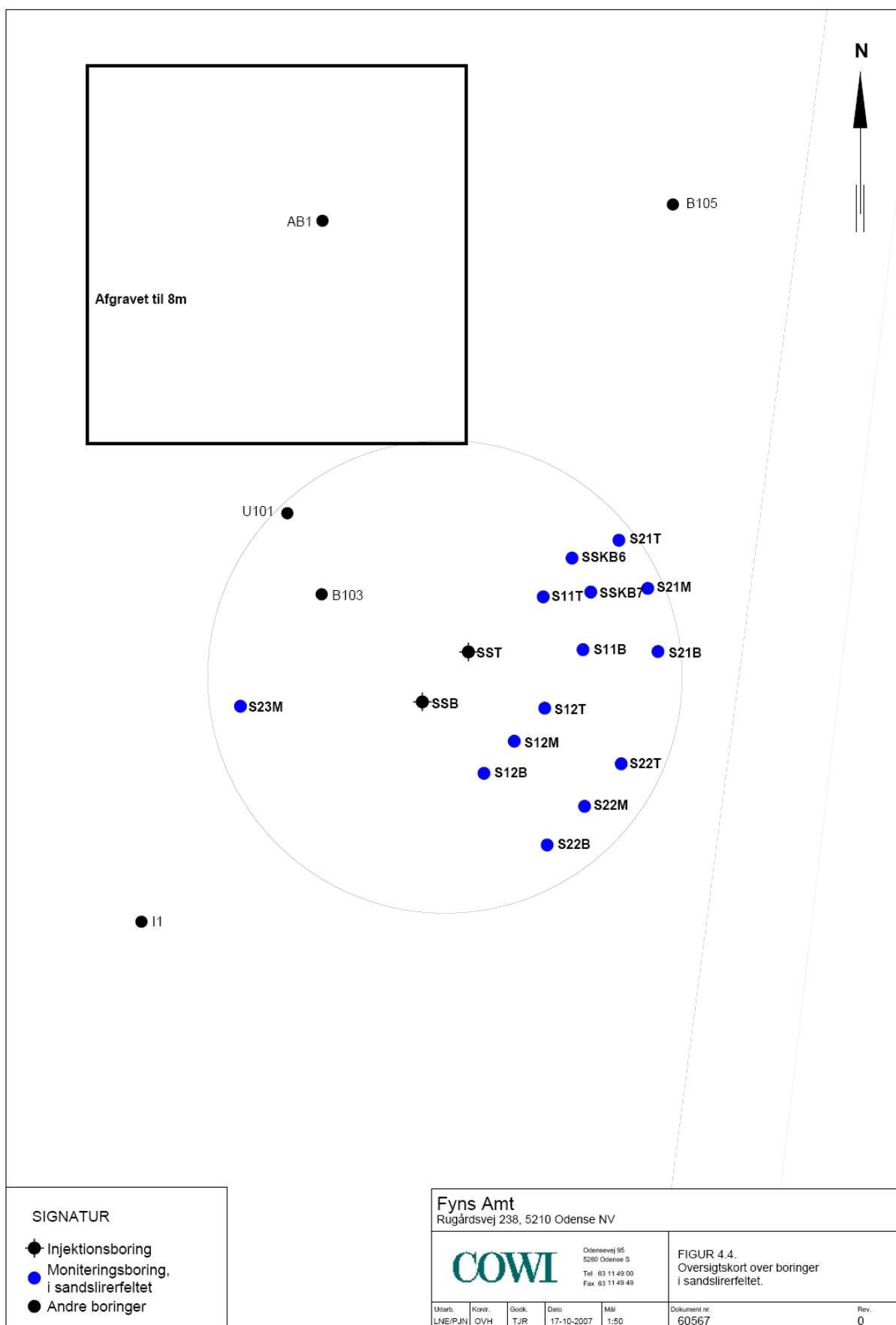
Monitoringsboringer

Der er udført 12 monitoringsboringer i sandslirefeltet. Boringerne er filtersat i 3 niveauer; hhv. 2 niveauer (Top og Midt) svarende til injektionniveau i SST og 1 niveau (Bund) svarende til injektionsniveau i SSB. Filtersætningen fremgår af borejournalerne.

Filtersætningen af monitoringsboringer i de to testfelter er udført ved, at der i forventet filtersætningsdybde er udtaget en kerneprøve (A-rør). Denne er presset ud og undersøgt i felten for at sikre tilstedeværelsen af vandførende sandslirer.

Observationerne af interval med sandslirer (øvre sekundære magasin) i monitoringsboringerne og i kerneboringerne fremgår af tværsnittet i bilag 1.2 og for de omtalte 3 monitoringsboringer og kerneboringerne tillige af tabel 4.3.

Den præcise filtersætningsdybde er bestemt på grundlag af de enkelte kerneprøver. Da filtrene skulle placeres i det meget svagt ydende moræneler, var det et krav til filtrene samt gruskastning, at disse havde så lille et volumen som muligt. Der er derfor anvendt Prepacked Stainless Steel Screen Implants, -se foto i figur 4.8. For også at minimere mængden af filtersand omkring filtret er der filtersat direkte i hullet fra A-røret. Det resterende hulrum omkring filteret er fyldt ud med filtersand. Over filteret er der sat en bentonitprop, og resten af borestrækningen er afproppet med betonstabiliseret bentonit. Bentonitproppen lige over filteret skal hindre den flydende beton-bentonitmasse i at løbe ned i filtersandet. Det betonstabiliserede bentonit skal sikre, at filtersætningen forbliver stabil ved injektion under tryk.



Figur 4.7 Oversigtskort med boringer i sandslirerfeltet



Figur 4.8 Foto af stålfilter anvendt i monitoringsboringer i frakturelt og sandslirefelt. filteret er ca. 0,3 m langt og monteret med filtersand omkring.

Kerneboringer

18 måneder efter injektionen blev udtaget 6 kerner fra 2 boringer i det område med den forventede største påvirkning med donor. Boringerne er udført af COWI A/S som 6" snegleboringer med foring og kernerne er udtaget med A-rør. Boringerne er efterfølgende afproppet. A-rør blev valgt til kerneprøvetagning frem for Geoprobekerner, idet den større diameter muliggjorde en finere diskretisering af delprøvetagningen for et betydeligt antal parametre med et rimeligt lavt detektionsniveau, samt idet der vurderes at være mindst risiko for tab af de mest flygtige stoffer fra kerner i tætsiddende stålrør.

Kerneprøverne er udtaget ½ meter fra monitoringsboringerne fra et dybdeinterval 4,5-6 m u.t. svarende til intervallet med sandslirer i moræneleren (øvre sekundære magasin) og filterintervallerne i de 3 omtalte monitoringsboringer. Enderne af kernerne blev forseglet med alu-film og prop og/eller hætte samt tape. De blev placeret i køleboks/kølerum indtil delprøvetagning blev foretaget (indenfor 1 uge).

I Kerne 8 fra SS-KB6 og kerne 11 fra SS-KB7 blev observeret forholdsvis mange sandslirer og generelt mere sandet moræneler end i de øvrige kerner.

Kerne 11 fra SS-KB7 repræsenterende intervallet 4,95-5,35 m u.t. blev udvalgt til detaljeret prøvetagning (2006). Kerne 7, 8 og 9 fra SS-KB6 og kerne 12 fra SS-KB7 er prøvetaget mindre detaljeret med prøvetagning vekslende mellem og i en sandslire og midtvejs mellem 2 sandslirer.

Tabel 4.3 Observationer af sandslirer i udvalgte monitoringsboringer og kerneboringer.

	Boring	Afstand fra Injektion (m)	Filter- hhv. kernedybde (m u.t.)	Observationer af farvet sand fra frakturering, dybdeintervaller (m u.t.)
Monitoringsboringer	S11T April 2005	1	4,5-5,0	3,5-3,6 ML med våde sandslirer, oliefilm 4,8-5,0 ML med 4 tynde våde sandslirer
	S21T April 2005	2	4,5-5,0	3,9-4,2 ML med enkelte våde sandlinser 4,4-4,5 ML med tynd lodret våd sandlinse 4,6 Sandlinse 4,9 Sandlinse
	S21M April 2005	2	5,2-5,7	4,0-4,2 ML med våde sandlinse, misfarvede 5,2-5,7 ML med 7 tynde våde sandlinser
Kerneboringer	SS-KB6 Oktober 2006	1,5	4,55-5,0 5,0-5,45 Og 5,45-6,0	4,7-5,0 ML med tynde tørre sandslirer 5,0-5,45 ML med flere-mange tynde fugtige sandslirer 5,45-5,9 ML med enkelte fygtige sandslirer 5,9-6,0 ML brunlig blød lertype med enkelte fugtige sandslirer
	SS-KB7 Oktober 2006	1,5	4,5-4,95 4,95-5,35 og 5,35-5,8	4,7-4,95 ML med enkelte sandslirer, lugt 4,95-5,35 ML med flere fugtige- våde sandslirer, svag lugt 5,35-5,8 ML med fugtige sandslirer, meget våd og slap ler

4.4 Injektion af donor og bakterier

4.4.1 Doseringsanlæg

Til injektion af donor og bakterier (KB-1) anvendes et doseringsanlæg designet til dette formål. Anlægget er opbygget af Arkil A/S i samarbejde med GeoSyntec og COWI. Anlægget er indrettet som det fremgår af nedenstående principskitse og foto i figur 4.9.

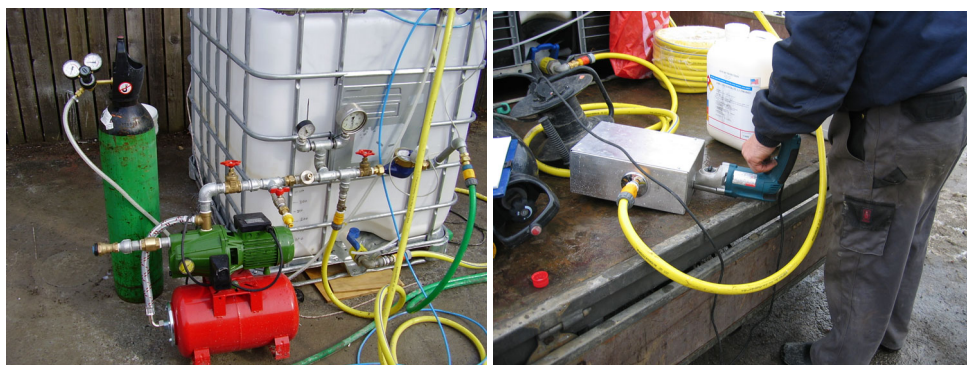
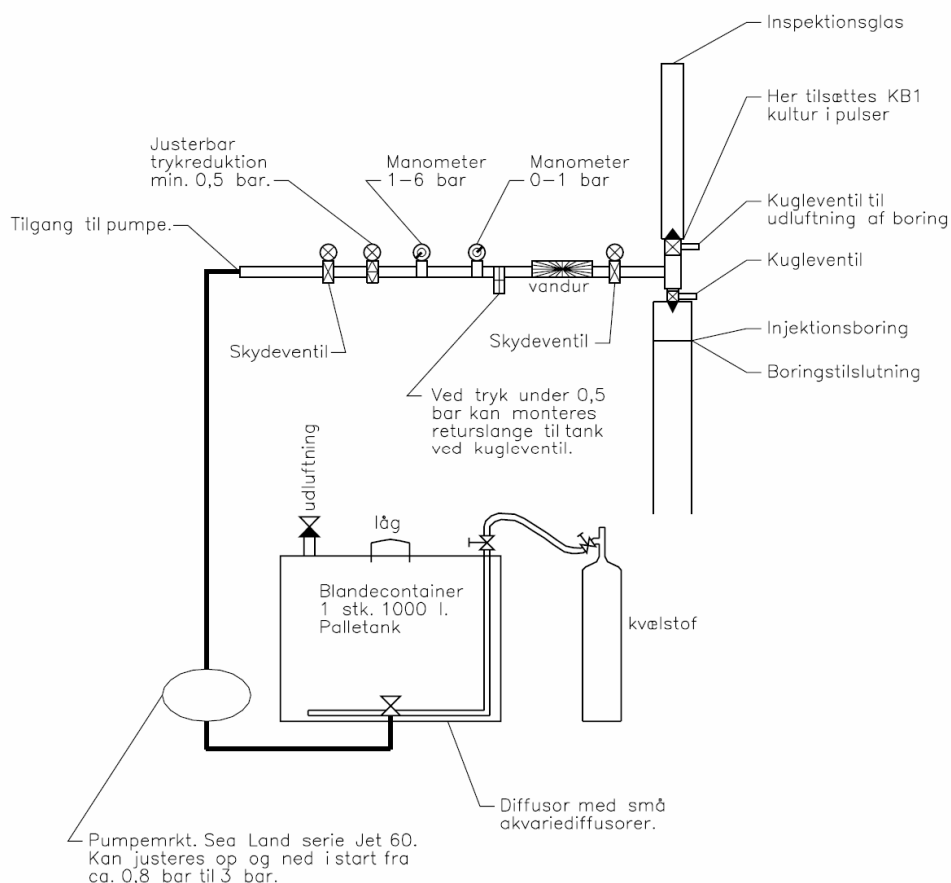
I frakturfeltet blev det aftalt med Fyns Amt kun at injicere donor og bakterier i det nedre filter (FRB), da den øverste sprække (FRT) ikke blev anset for at være vellykket. I sandslirefeltet blev der tilsat donor og bakteriekultur i begge de etablerede injektionsfiltre.

Anlægget er opbygget "simpelt" med manuel tilsætning og styring. Anlægget består af en 1.000 l palletank, hvori donor blandes. Palletanken er monteret med 5 diffusere i bunden. Disse diffusere er forbundet med en gasflaske med

nitrogen, således at donor kan gennembobles - dels til brug for omrøring og dels til reduktion af iltindholdet.

Palletanken er forbundet med en pumpe, som ved lavt tryk og flow kan tilføre en ønsket mængde donor til boringen. Flow, tryk og injiceret mængde kan aflæses manuelt under injektionen.

På selve boringen er monteret et stigrør, således at filteret kan udluftes før injektionen finder sted. Stigrør fremgår af foto i figur 4.11.



Figur 4.9 Doseringsanlæg; øverst: principskitse, nederst: til venstre foto af doseringsanlæg (palletank, nitrogenbeholder, manometer, flowmåler m.m.), til højre foto af pumpe

4.4.2 Klargøring af donor

Som donor er anvendt en 5 %-opløsning af Newman-Zone (emulgeret sojabønneolie). Til opblanding med donoren blev der anvendt grundvand fra M3 fra det mellemste sekundære magasin. Grundvandet fra denne boring er her reduceret (redoxpotentiale < 50 mV) og er ligeledes forurenet med klorerede opløsningsmidler.

De kemiske krav opstillet til donoren fremgår af tabel 4.4. KB-1-bakteriekulturen kræver anaerobe forhold under injektionen.

Tabel 4.4 Krav til donor

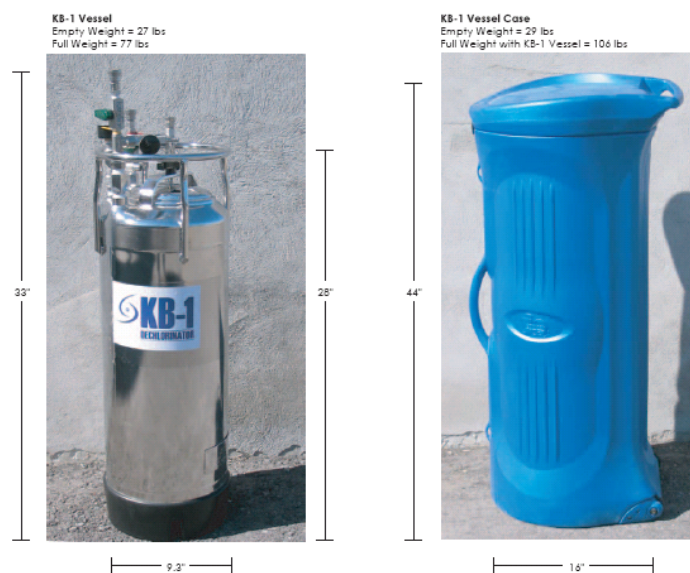
pH	6-8, neutral. Maksimalt 8,3
Redox potentiale	under -50 mV
Opløst ilt (DO)	under 1 mg/L

Efter blanding af donoren bliver pH, redoxpotentiale og iltindhold løbende kontrolleret for at sikre, at de krævede forhold er overholdt.

Evt. justering af pH sker ved tilsætning af natriumbicarbonat, der virker som buffer. Iltindholdet reduceres ved dels at tilsætte natriumsulfit og dels ved gennembobling med nitrogen. Der tilsættes endvidere lithiumbromid som tracer.

4.4.3 Injektion af bakterier

Injektionen af bakterier foregår med nitrogen som drivmiddel. KB-1 kulturen er importeret fra Canada (SIREM) og leveret til Danmark med fly i en trykbeholder som vist på foto i figur 4.10. I bilag 6.2 er der en beskrivelse af KB-1 kulturen.



Figur 4.10 Foto af KB-1-trykbeholder og fragtemballage

Før injektionen kontrolleres beholderen for utætheder for at sikre, at bakteriekulturen er uberørt.

Injektionen af KB-1-kulturen foregår ved, at der bliver ført en slange direkte fra trykbeholderen til boringen via ventiler, se foto i figur 4.11.

Bakteriekulturen tilsættes under anaerobe forhold. Fittings og slanger bliver blæst iltfrie med nitrogen. Den tilsatte mængde af KB-1 bliver løbende registreret ved at veje trykbeholderen, idet vægtfylden af bakteriekulturen er ca. 1,0 kg/L.

Data for Newman-Zone og KB-1kulturen er vedlagt i bilag 6.1.



Figur 4.11 foto af stigrør monteret på injektionsboring FRB i frakturelt og injektion af KB-1 kultur

4.4.4 Felldata

Blanding af donor

I tabel 4.5 og 4.6 ses felldata for den anvendte donor.

Tabel 4.5 Mængder anvendt til blanding af donor til injektion i hhv. sandslirefelt (SST og SSB) og frakturelt (FRB)

TANK 1 (anvendt til SST+SSB)		TANK 2 (anvendt til FRB)	
Grundvand oppumpet fra M3	380 l	Grundvand oppumpet fra M3	190 l
Olie	20 l	Olie	10 l
Lithiumbromid	220 g	Lithiumbromid	110 g
Natriumcarbonat	4850 g	Natriumcarbonat	ikke anvendt
Natriumsulfit	ikke anvendt	Natriumsulfit	ikke anvendt

Tabel 4.6 Feltnmålinger for den anvendte donor i hhv. sandslirefelt (SST og SSB) og frakturelt (FRB)

	FELTMÅLINGER	Dato	pH	Redox [mV]	Ilt [mg/L]
INJEKTION SST+SSB	Grundvand	12.04.2005	7,18	-95	0,45
	Grundvand + olie	12.04.2005	7,16	-95	0,1
	Grundvand + olie	13.04.2005	7,15	130	0,29
	Færdig donor	13.04.2005	8,06	-50 til -70	0,02
INJEKTION FRB	Grundvand	14.04.2005	7,68	-122	0,04
	Grundvand + olie	14.04.2005	7,5	-183	0,04
	Færdig donor	14.04.2005	7,57	-221	0,05

Injektion af donor og bakteriekultur

Injektionen af donor og bakteriekultur blev udført i april 2005. Injektionen er

foregået i pulser af skiftevis donor og donor og bakteriekultur, mængderne fremgår af tabel 4.7.

Donoren er tilsat med et flow på ca. 1 l/min. under et tryk på 0,5-0,6 bar. Ikke forbrugt donor er tilledt kloak.

Tabel 4.7 Data for injektion af donor og bakterier

Dato	Puls	1	2	3	4	5	6	7	Samlet tilsætning (l)
	Stof Boring	donor (l)	KB-1 (l)	donor (l)	KB-1 (l)	donor (l)	KB-1 (l)	donor (l)	
13.4.2005	SST	25	1,9	40	2,0	35			donor: 100, KB-1: 3,9
13.4.2005	SSB	32	1,8	33	2,0	35			donor: 100, KB-1: 3,8
14.4.2005	FRB	17	3,4	55	2,8	78	1,4	50	donor: 200, KB-1: 7,6

Donor: 5 %-opløsning af Newman Zone (emulgeret sojabønneolie), KB-1: KB-1-bakteriekultur

5 Grundvandsmonitering af testfelter

5.1 Udtagning og analyse af vandprøver

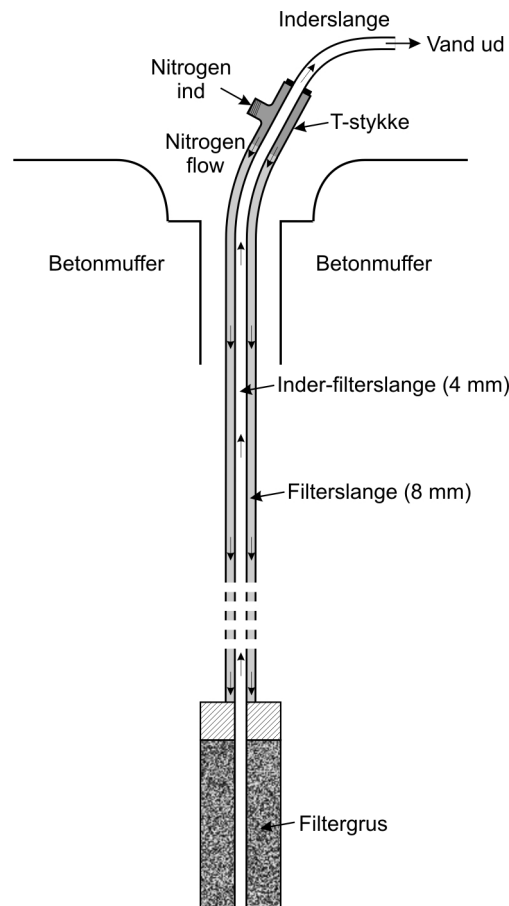
5.1.1 Udtagning af vandprøver i frakturfeltet

De etablerede monitoringsfiltre i frakturfeltet var relativt godt ydende set i forhold til, at de er placeret i ler. Til prøvetagning blev vandet pumpet op ved hjælp af en peristaltisk pumpe med et vakuum mellem 20 og 30 %. I slutningen af monitoringsperioden var et noget højere vakuum dog nødvendigt, hvilket kan have haft betydning for bestemmelse af flygtige organiske stoffer i vandprøverne, idet et højere vakuum øger risikoen for stripping af flygtige forbindelser, hvilket særligt er ethen, ethan, VC og metan. For ikke at kontaminere prøverne blev der på filterslangerne monteret et slangestykke med et septum, hvorfra vandprøverne blev udtaget med kanyler og engangssprøjte. Forinden prøveudtagning blev der forpumpet et volumen svarende til tre gange volumen af filter, gruskastning og slange. Voluminet ved forpumpning var typisk 2 til 3 L. Samtidig blev pH, ledningsevne samt ilt målt for at sikre et stabilt niveau inden prøveudtagning. pH, ledningsevne og ilt blev målt i en mini-flowcelle konstrueret til anvendelse ved små vandvolumener.

5.1.2 Udtagning af vandprøver i sandslirefeltet

Filtrene i sandslirefeltet var så lavtydende, at det ikke var muligt at benytte en peristaltisk pumpe. I stedet blev vandet trykket op med nitrogen gennem specialudviklet anordning (se figur 5.1). Inde i slangen, der var påmonteret filteret, blev der ført en mindre slange til bunden af filtret. I mellemrummet mellem de to slanger blev nitrogen injiceret, så vandet, der stod i filteret, blev trykket op gennem den inderste slange. Vandprøverne blev udtaget direkte fra inderlangen med steril engangssprøjte.

En eller to dage inden prøvetagning blev alle filtre i sandslirefeltet tømt 1 til 2 gange med en peristaltisk pumpe. Dette fordi det ikke er muligt at forpumpe tilstrækkelig mængde vand inden prøvetagningen på selve dagen. På monitoringsdagen blev der derfor kun oppumpet et volumen svarende til volumen af filtret og filterslangen inden vandprøverne blev udtaget. Dette volumen var typisk 2 til 5 dL. pH, ledningsevne og ilt blev målt samtidig.



Figur 5.1 Anordning brugt til prøvetagning i sand i 1 refeltet.

5.2 analyseparametre

I følgende afsnit beskrives hvilke analyser, der er udført, samt hvad formålet med de forskellige analyser har været.

Der er i monitoringsperioden analyseret for følgende parametre: klorerede ethener samt deres nedbrydningsprodukter; redoxparametre; pH; ledningsevne; bromid; klorid; ikke flygtigt organisk stof (NVOC); organiske fede syrer samt antallet af *Dehalococcoides*. I tabel 5.1 ses en oversigt over de enkelte analyser der er blevet udført samt analysemetode og detektionsgrænser. De enkelte analysemetoder er nærmere beskrevet i bilag 7.

Redoxforhold. Den eller de dominerende redoxprocesser bliver vurderet ud fra udviklingen i ilt-, nitrat-, sulfat-, sulfid-, opløst jern- og metanindhold.

Omsætning af donor. Omsætning af donoren Newman Zone vurderes ud fra analyse af laktat, acetat, propionat, format og NVOC.

Ved tilførsel af donor til et anaerobt miljø omdannes donoren typisk ved fermentering. Herved dannes organiske fede syrer under en samtidig udvikling af brint. De typiske fermenteringsprodukter acetat, propionat og format indgår derfor i monitoringsprogrammet. NVOC (Non Volatile Organic Compounds) bruges ligeledes til at vurdere spredningen af donor og tjener i denne sammenhæng som en samleparameter for alle ikke-flygtige organiske kulstofkilder.

Spredning og aktivitet af bakterier. Til undersøgelse af spredning og aktivitet af *Dehalococcoides* er udtaget vandprøver til analyse hos GEUS. Ydermere er der udtaget vandprøver til bestemmelse af VC-reduktase. Disse analyser er analyseret hos SIREM.

Reduktiv deklorering. Nedbrydningen af de klorerede stoffer vurderes ud fra koncentrationen af klorerede ethener (TCE, *cis*-DCE, *trans*-DCE, 1,1-DCE, VC) samt ethen og ethan. Særligt ethen og ethan er vigtige, da produktionen af disse stoffer indikerer fuldstændig deklorering.

Tabel 5.1 Oversigt over analyser, analysemetoder samt detektionsgrænser. (*) Kvantitativ analyse for *Dehalococcoides* er udført af GEUS og SIREM, mens analyse for VC-reduktase alene er udført af SIREM. ** For organiske fede syrer er angivet den kvalitative detektionsgrænse i stedet for den kvantitative detektionsgrænse.

Parameter	Specificeret	Analysemetode	Detektionsgrænse
Klorerede ethener	PCE	GC/MS	0,2 µg/L
	TCE		0,4 µg/L
	<i>Cis</i> -DCE		0,3 µg/L
	<i>Trans</i> -DCE		0,4 µg/L
	1,1-DCE		0,3 µg/L
	VC		1 µg/L
	Ethen		0,8 µg/L
	Ethan		2,6 µg/L
Redoxparametre	Ilt	Elektrode i felt	-
	Nitrat	Ion kromatograf	0,1 mg/L
	Opløst jern	AAS	0,02 mg/L
	Sulfat	Ion kromatograf	0,1 mg/L
	Metan	Gas kromatograf/FID	0,04 mg/L
Organiske fede syrer	Laktat	HPLC	0,0005 mM**
	Acetat		0,005 mM**
	Propionat		0,01 mM**
	Format		0,001 mM**
<i>Dehalococcoides</i>	(*) Kvantitativ analyse	Real time PCR	1000 celler/L
	VC-reduktase		—
	Sekvensering		-
Øvrige parametre	pH	Elektrode i felt	-
	Ledningsevne	Elektrode i felt	0,1 mg/l
	NVOC	TOC	0,48 mg C/L
	Bromid	Ion kromatograf	0,1 mg/L
	Klorid	Ion kromatograf	0,1 mg/L

5.3 Monitoringsprogram

I det følgende gives et overblik over monitoringsprogrammet.

Der er i alt monitoreret over 13 monitoringsrunder fordelt over 539 dage. Ved hver prøvetagning blev der udtaget vandprøver fra samtlige filtre. Dog blev der ikke prøvetaget fra samtlige filtre i sandslirefeltet, idet filtrene ikke altid gav nok vand.

Monitoringen er udført med et stadigt større interval mellem hver prøvetagning. Første prøvetagning fandt sted henholdsvis to og tre dage før injektion af Newman Zone™ og KB-1™. Efterfølgende blev der prøvetaget hver uge, herefter hver anden uge, hver tredje uge og til sidst med op til flere måneders interval. I tabel 5.2 ses monitoringsoversigten for sandslirefeltet, mens monitoringsprogrammet for frakturefeltet er vist i tabel 5.3.

Tabel 5.2 Oversigt over prøvetagning fra sandslirefeltet i de etablerede monitoringsfiltre i det øvre sekundære magasin. Injektion af Newman Zone™ og KB-1™ fandt sted den 13. april 2005 (dag 0). (*) udvalgte filtre.

Sandslirefeltet														
Dato for prøvetagning	11-04-05	13-04-05	20-04-05	27-04-05	12-05-05	01-06-05	23-06-05	13-07-05	11-08-05	08-09-05	29-11-05	29-03-06	09-08-06	04-10-06
Dag ifht. injektion	-2	0	7	14	29	49	70	90	119	147	229	349	483	539
Feltanalyser	x	Injektion af Newman Zone & KB-1	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
Anioner	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Jern	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Mangan								x	x	x				
Metan	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Organiske fede syrer	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
NVOC	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Klorerede ethener inkl. ethen & ethan	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Dehalococcoides</i>														
Kvantitativ	x*		x	x	-	x	x	-	x	x	x	x	x	x
Vcr	x*						x		x	x	x			
Sekvensering	x*						x		x	x	x			

Tabel 5.3 Oversigt over prøvetagning fra frakturfeltet i de etablerede monitoringsfil tre i det øvre sekundære magasin. Injektion af Newman Zone™ og KB-1™ fandt sted den 14.april 2005 i frakturfeltet (dag 0). (*) udvalgte fil tre.

Frakturfeltet														
Dato for prøvetagning	11-04-05	14-04-05	20-04-05	27-04-05	12-05-05	01-06-05	23-06-05	13-07-05	11-08-05	08-09-05	29-11-05	29-03-06	09-08-06	04-10-06
Dag ifht. injektion	-3	0	6	13	28	48	69	89	118	146	228	348	482	538
Feltanalyser	x	Injektion af Newman Zone & KB-1	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
Anioner	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Jern	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Mangan								x	x	x				
Metan	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Organiske fede syrer	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
NVOC	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Klorerede ethener inkl. ethen & ethan	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Dehalococcoides</i>														
Kvantitativ	x*		x	x		x	x		x	x				x
Vcr	x*						x		x	x	x			
Sekvensering	x*						x		x	x	x			

6 Udtagning og analyse af kerneprøver

Ved oprensning af forurening med klorerede opløsningsmidler ved SRD i moræner består udfordringen i at bringe forurening, donor og specifikke nedbrydere i kontakt. I moræner og andre lavpermeable medier er denne kontakt begrænset af diffusion af donor ind i lermatrix og/eller af klorerede opløsningsmidler og opløste oxiderede forbindelser, som nitrat og sulfat, ud af lermatrix.

For at undersøge effekten af oprensningen i lermatrix er der udtaget kerneprøver i frakturfeltet i 2 omgange, hhv. 5 og 18 måneder efter injektionen af donor, og 1 gang i sandslirefeltet 18 måneder efter donoringjektionen.

Formålet med udtagelse og analyse af kerneprøver fra testfelterne er, at:

- Måle påvirkningen af redoxforholdene og effekten på TCE og nedbrydningsprodukter i matrix
- Afklare om specifikke nedbrydere er til stede i matrix
- Vurdere om der foregår nedbrydning af TCE og DCE i matrix eller nedbrydningen alene finder sted i frakturen/sandslirer
- Vurdere betydningen af matrixdiffusion for oprensning med SRD (stimuleret reduktiv deklorering) i moræner

6.1 Frakturfelt

Ved etablering af monitoringsboringer i frakturfeltet blev der observeret grønt fraktursand (den fraktur, i hvilken donor og specifikke bakterier er injiceret) i 4 boringer i et smalt trace i feltet. Der er overvejende monitoreret på 3 af disse boringer (F11B, FX1B og F21B) placeret 1, 1,5 hhv. 2 m øst for injektionsboringen (se afsnit 4.4.2). Frakturen var i disse monitoringsboringer sammenhængende og udviklingen i redoxforhold og sammensætning af klorerede opløsningsmidler ikke overraskende meget ens. 5 måneder efter injektionen, da der var observeret omtrent fuldstændig omsætning af DCE til ethen, blev udtaget 5 kerneprøver fra 3 boringer i frakturfeltet (september, 2005). 18 måneder efter injektionen, da der gennem længere tid havde været observeret komplet omsætning til ethan i monitoringsboringerne, blev udtaget yderligere 6 kerner fra 2 boringer i frakturfeltet (oktober, 2006). Der henvises i øvrigt til afsnit 4.2 mht. udtagning af kerneprøver.

6.2 Sandslirefelt

Ved etablering af monitoringsboringer i sandslirefeltet blev der i alle boringer observeret sandslirer i moræneleren i et interval 4,3-6,4 m u.t., svarende til det omtalte øvre sekundære magasin. I S11T, S21T og S21M var der fra start forholdsvis lave indhold af sulfat og indholdet var aftaget til et meget lavt niveau. Der blev også observeret metan i 2 af de 3 boringer. Boringerne er vurderet at repræsentere det område, hvor der er størst sandsynlighed for at observere en påvirkning af forholdene i leren. I dette område er der udtaget 6 kerneprøver fra 2 boringer. Kerneprøverne er udtaget ½ meter fra monitoringsboringerne fra et dybdeinterval 4,5-6 m u.t. svarende til intervallet med sandslirer i moræneleren (øvre sekundære magasin) og filterintervallerne i de 3 omtalte monitoringsboringer. Der henvises i øvrigt til afsnit 4.3 mht. udtagning af kerneprøver.

6.3 Beregning af matrixdiffusion

Ved oprensning af forurening med klorerede opløsningsmidler ved SRD i moræneler består udfordringen i at bringe forurening, donor og specifikke nedbrydere i kontakt. I moræneler og andre lavpermeable medier er denne kontakt begrænset af diffusion af donor ind i lermatrix og/eller af klorerede opløsningsmidler og opløste oxiderede forbindelser, som nitrat og sulfat, ud af lermatrix.

Ved ældre forureninger vil matrixdiffusion have bevirket, at der lokalt optræder et relativt ensartet niveau af forureningskomponenter såvel som opløste oxiderede forbindelser i matrixen (forudsat ensartet koncentration i sprækker, sandslirer, mv. og ingen nedbrydning i matrix). Det er usikkert om bakterier, herunder specifikke nedbrydere, optræder/kan bevæge sig ind i lavpermeable matrix, hvor porernes størrelse er begrænset.

En-dimensional diffusion for et sorberende stof i et homogent porøst medie kan beskrives med Ficks anden lov:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e^* \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1)$$

hvor C er koncentrationen af stoffet i porevandet i matrix ($\mu\text{g/L}$), t er tid (s), D_e^* er den effektive diffusionskoefficient (cm^2/s) for det sorberende stof, og z er afstanden fra kilden (cm). Den effektive diffusionskoefficient for et sorberende stof er:

$$D_e^* = \tau D / R \quad (2)$$

hvor D er den frie diffusionskoefficient for stoffet i vand (cm^2/s), R er retardationsfaktoren for diffusionen af reaktive stoffer i matrix, og τ er den "tilsyneladende tortuositets" faktor. τ defineres som D_e/D , hvor D_e er den effektive diffusionskoefficient for et ikke-reaktivt stof (f.eks. bromid) i det porøse medie (her moræneler matrix, erfaringsværdi $\tau = 0,11$). D -værdier for klorerede ethener er estimeret ud fra følgende udtryk rapporteret i Hayduk and Laudie (1974):

$$D = \frac{13.26 \cdot 10^{-5}}{\eta_w^{1.14} \cdot V_B'^{0.589}} \quad (3)$$

hvor η_w er vands viskositet (1.307 cp) ved 10°C og V_B' er LaBas molære volumen baseret på molekyle strukturen for de klorerede ethener (mL/mol). For anioner (bl.a. sulfat) er anvendt rapporterede D værdier fra Lide (1992) (25 °C), som er korregeret for temperatur og ændring i vands viskositet som følge af temperaturforskel (cm^2/s).

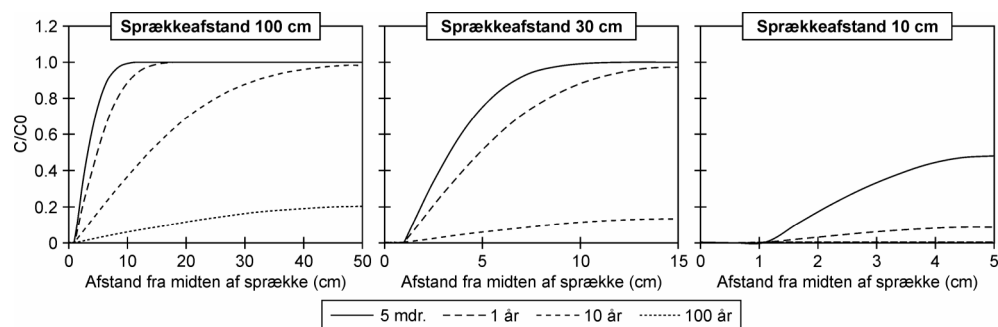
Retardation af de klorerede etheners diffusion er forårsaget af sorption til den faste fase af matrix. Under antagelse af lineær sorption kan sorptionen repræsenteres ved den lineære sorptionskoefficient K_d (L/kg). Retardationsfaktoren er da:

$$R = 1 + (\rho/\phi) K_d \quad (4)$$

hvor ρ er tør bulkdensiteten (2,02 kg/L), og ϕ er porøsiteten af matrix (0,25).

K_d -værdier for de klorerede ethener er estimeret ud fra rapporterede K_{ow} -værdier (Kjeldsen og Christensen, 1989) og indhold af organisk carbon (0,33%) i moræner fra Dalumvej, Odense, fra (Broholm et al. 2005) ved hjælp af sammenhængen $\log K_{oc} = 1,04 \cdot \log K_{ow} - 0,84$ rapporteret i (Kjeldsen og Christensen, 1989).

Koncentrationsudvikling i sprække og matrix for klorerede ethener og anioner er beregnet for endimensional matrixdiffusion ved hjælp af MATLAB. Der er regnet fra midten af en sprække til midten af matrix mellem 2 sprækker, med nul-flux grænsebetingelser, en sprækkeåpning på 2 cm og varierende sprækkeafstand. Der er indledende antaget ensartede startkoncentrationer af *cis*-DCE i sprækker og matrix (C_0) og hurtig omsætning/reduktion af ethenerne og sulfat i sprækken (1. ordens nedbrydningshastighed på 1 dag^{-1}) men ingen nedbrydning i matrix. I dette tilfælde er nedbrydningen begrænset af uddiffusion af de klorerede ethener til sprækken. Resultaterne af diffusionsberegningerne for *cis*-DCE er illustreret i figur 6.1.



Figur 6.1 Koncentrationsprofiler for *cis*-DCE efter 5 mdr., 1 år, 10 år og 100 år med hurtig nedbrydning i sprækken men ingen nedbrydning i matrix, sprækkeåpning på 2 cm og sprækkeafstande på 100 cm, 30 cm og 10 cm. Bemærk forskellig x-akse for forskellig sprækkeafstand (Broholm et al., 2006).

Den forventede minimale vertikale afstand for hydraulisk frakturering forventedes at være 1 m. Andelen af cis-DCE, der fjernes fra matrix ved en sprækkeafstand på 1 m, observeres at være begrænset selv ved 10 års behandling, hvis der ikke sker nedbrydning i matrix. Ved sprækkeafstand på 30 cm giver en behandlingstid på 10 år betydelig reduktion i matrix-koncentrationerne, mens effekten efter 1 års behandling er begrænset. Ved 10 cm afstand mellem sprækkerne kan en betydelig effekt forventes ved 1 års behandling, selvom der ikke sker nedbrydning i matrix, sålænge en væsentlig omsætning opretholdes i sprækkerne.

For tyndere sprækker eller sandslirer i moræneler viste beregningerne (med høj nedbrydningsrate i slirer/sprækker) tilsvarende resultater.

På tilsvarende vis er der foretaget beregninger af koncentrationsudviklingen for tracer (bromid) og donor (laktat) i sprække og matrix. Her er der regnet med en initial koncentration i sprækken og ingen initiale indhold af tracer eller donor i matrix. Der er ikke regnet med sorption eller nedbrydning af tracer eller donor.

Beregningerne viste, at koncentrationen af bromid (tracer) i en 2 cm fraktur kunne forventes at aftage til mellem 5% og 10% af initialkoncentrationen indenfor 4-6 måneder (den forventede forsøgsperiode) og resultere i et fladt profil, hvor koncentrationsniveauet i porevandet i lermatrix aftager til 1% af initialkoncentrationen i sprækken over en afstand på ca. 15-20 cm (ved større afstand mellem sprækkerne). Tilsvarende viste beregninger for laktat (del af donor) at koncentrationen i sprækken kunne forventes at aftage til mellem 10% og 15% indenfor 4-6 måneder (alene som følge af tab ved diffusion ind i matrix) med et lidt stejlere profil i lermatrix (til 1% af initialkoncentration over afstand på 1-15 cm). Ved nedbrydning af sojabønneolie dannes andre fede syrer (bl.a. acetat, propionat og format), hvoraf acetat potentielt kan ophobes. Der vil også udvikles diffusionsprofiler af disse i lermatrix, men forløbet kan ikke umiddelbart beregnes, da inddiffusionen i matrix afhænger af produktionen ved nedbrydning af donor (ukendt produktionshastighed).

For tyndere sprækker eller sandslirer i moræneler aftager koncentrationen af bromid og laktat i disse endnu hurtigere/mere og profilerne bliver endnu fladere. Eksempelvis viste beregningerne, at bromidkoncentrationerne kunne forventes at aftage til mellem 2% og 3% af initialkoncentrationen indenfor 4-6 mdr. i 2 mm tykke sandslirer.

6.4 Udtagning af sedimentprøver til analyse

Kernerne blev presset ud af kernerørene med et stempel (manuelt, foto i figur 6.2) og omviklet med RILSAN folie for at minimere fordampningstab under delprøvetagningen. Indledende blev kernen beskrevet mht. geologi og indhold af frakturer med farvet sand (se tabel 4.1 og figur 4.4) og/eller naturlige sandslirer.

Frakturfeltet, 2005: Diskrete delprøver til detaljeret profil blev udtaget for FRKB1 6,75-7,25 m u.t. (kernen med fraktursand, jf. tabel 4.1). Placeringen af profilet er markeret "profil" ved KB1 på figur 4.4. Diskrete delprøver blev udtaget med 0,25-2 cm afstand (stigende prøveafstand med stigende afstand fra sprækker) til det detaljerede profil (fotos i figur 6.2). Kerner uden fraktursand (kontrolkerner) blev prøvetaget med en prøveafstand på typisk 4-6 cm.

Frakturfeltet, 2006: Diskrete delp prøver til detaljerede profiler blev udtaget for FRKB4 kerne 1 (1 profil ved naturlig sandslire) og kerne 3 (1 profil ved grønt fraktursand) samt FRKB5 kerne 4 (2 profiler over hhv. under indslag af grønt fraktursand). Placeringen af profilerne i FRKB4 er markeret "profil" ved KB4 på figur 4.4. Diskrete delp prøver blev udtaget med 0,25-5 cm afstand (stigende prøveafstand med stigende afstand fra indslag af fraktursand eller naturlig sandslire) til de detaljerede profiler.

Sandslirfeltet, 2006: Diskrete delp prøver til detaljerede profiler blev udtaget for SS-KB7 kerne 11 (2 (3) profiler ved naturlige sandslirer over hhv. under en sandslire men også mødende/krydsende andre sandslirer). Ingen af de udtagne kerner udviste visuelle tegn på, at der var donor tilstede eller foregik reduktiv deklorering (f.eks. i form af gråt-sort "snask" eller misfarvning, som set i sandslire i frakturfeltet). Derfor blev de øvrige kerner med sandslirer prøvetaget med en større prøveafstand, typisk skiftevis med prøvetagning i sandslire og midt mellem 2 sandslirer.

Prøvediskretiseringen for profilerne var fastlagt på basis af de forudgående diffusionsberegninger, idet det blev tilstræbt at tage ca. 5-10 prøver for hver størrelsesorden (faktor 10) ændring af koncentrationsniveauet, såfremt dette var fysisk muligt, og såfremt den opnåede prøvemængde var tilstrækkelig til at opnå et rimeligt detektionsniveau.

Diskrete delp prøver (0,2-0,4 cm³) til analyser for TCE og nedbrydningsprodukter blev udtaget med 0,25-2 cm afstand med lille rørprøvetager (propbor, 0,55 cm ID) og overført direkte til GC-vial indeholdende 5 ml postevand og straks tilsat intern standard. Prøverne blev opslemmet i vandfasen og analyseret indenfor 1-2 døgn. Kerner uden fraktursand (kontrolkerner) blev prøvetaget på samme vis, typisk med en prøveafstand på 4-6 cm.

Prøver til analyse for specifikke nedbrydere (*Dehalococcoides*) blev tilsvarende udtaget med lille rørprøvetager og overført til plastvial, som blev frosset ned for senere analyse.

Prøver til analyser for anioner og fede syrer (ca. 10 g) blev udtaget for hver 0,5-2 cm ved at skære en del af en skive af kernen ud og overføre til glas indeholdende 10 ml IC-eluent (carbonatbuffer). Leren blev opslemmet i vandfasen og sat i roterkasse (typisk til næste dage). Vandfasen blev dekanteret over i centrifugeglas med tilsætning af lidt natriumklorid (for at opnå ionstyrke) og lerpartikler centrifugeret fra. Vandfasen blev fordelt mellem plastvial (anioner) og HPLC-vial med konserveringsmiddel (fede syrer), prøverne blev frosset ned for senere analyse.



Figur 6.2. Udpresning og delprøvetagning af kerner, Frakturfelt tet 2005.

6.4.1 Analyser og test af analysemetoder til klorerede ethener i ler

Lerprøverne, som var opslemmet i eller ekstraheret med vand, er analyseret ved metoder sammenlignelige med de tidligere beskrevne analysemetoder anvendt ved monitoring på grundvand (bilag 8). TCE og nedbrydningsprodukter er således bestemt ved GC-MS analyse af luftfase efter opvarmning og overførsel med nitrogentryk. Metan er bestemt ved GC-FID analyse af luftfase. Fede syrer er bestemt ved HPLC analyse af filtreret vandfase. Anioner er bestemt ved IC analyse af filtreret vandfase. Specifikke nedbrydere er bestemt ved direkte kvantitativ PCR.

Da der ikke eksisterer en standardiseret eller velafprøvet metode til analyse af små sedimentprøver for klorerede ethener og ethen blev der forudgående foretaget fasefordelingsberegninger for ekstraktions- såvel som headspacemetoder og udført test af metoderne. Ekstraktion med pentan (eller andre organiske opløsningsmidler) og efterfølgende analyse af ekstraktet ved GC-ECD eller GC-FID er almindeligt anvendt for moderstofferne men tvivlsomme for nedbrydningsprodukterne (VC, ethen, ethan) p.g.a. deres lave kogepunkt sammenholdt med ekstraktionsmidlet, hvorimod headspace metoder normalt ikke anvendes ved sedimentanalyser for sorberende stoffer (her specielt moderstofferne).

Fase fordelingsberegningerne viste, at selvom vinylklorid er flygtigere end pentan, burde det teoretisk være muligt at ekstrahere vinylklorid med lille fordampningstab (få procent), hvis headspace minimeres, hvorimod det ikke var en mulighed for ethen. For en headspacemethode (med sedimentprøve opslemmet i lidt vand) ved stuetemperatur viste beregningerne at TCE (ikke udført for PCE) kunne analyseres med lille tab (få procent) forårsaget af sorption til materialet, såfremt prøvestørrelsen var lille sammenholdt med headspace, hvilket igen kræver et højt nok koncentrationsinterval til at kunne måles i headspace. Metoden anvendt for vandprøver i projektet omfatter desuden opvarmning og trykoverførsel af headspace til analyseapparatet. Det

meste af headspace og ikke blot en delprøve overføres til analyseapparatet resulterende i meget lavt detektionsniveau ved headspace målingen, hvilket øger metodens potentiale for analyse af lerprøverne.

Med udgangspunkt i beregningerne blev opsat forsøg til at belyse genfindingen af klorerede ethener tilsat opslemmede lerprøver efter 1 hhv. 7 dage ved headspace-metoden. Resultaterne for lerprøverne sammenholdt med standarder i vandig opløsning viste, at afvigelsen fra 100% genfinding lå indenfor usikkerheden på analyserne af vandige standarder ved det ønskede prøvevolumen og aktuelle koncentrationsinterval. På grundlag heraf blev det besluttet at anvende headspace-metoden til analyse af sedimentprøverne fra Rugårdsvej. Metoden bør ikke ukritisk anvendes til større prøvevolumen, lavere koncentrationsniveauer eller med analysemetoder, som ikke omfatter opvarmning og trykoverførsel.

7 Resultater fra grundvandsmonitering af testfelter

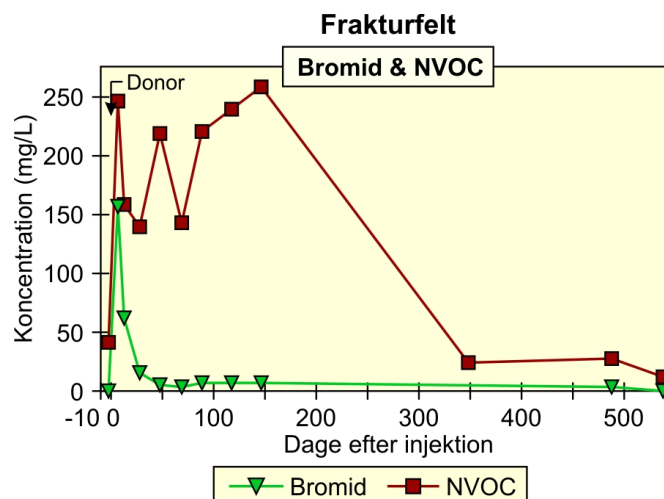
I følgende afsnit beskrives resultaterne fra grundvandsmoniteringen af de to testfelter etableret i det øvre sekundære magasin i moræner på Rugårdsvej 234-238. De to testfelter har udviklet sig forskelligt, og vil derfor i det følgende blive behandlet hver for sig. Ved gennemgang af resultaterne er udvalgt et monitoringsfilter fra hvert testfelt, hvor udviklingen for samtlige målte parametre er vist grafisk. Alle resultater er vedlagt i Bilag 8.

7.1 Resultater fra frakturefelt

7.1.1 Spredning og omsætning af donor

Tre dage forinden injektion af donor og bakterier blev udført en baselinemonitering med udtag af vandprøver fra samtlige filtre til kortlægning af forholdene før stimulering.

Ved første monitering efter injektion af donor og KB-1 (dag 6), var det tydeligt, at donor var fordelt til samtlige monitoringsfiltre i frakturefeltet. Dels var det oppumpede vand mælkehvidt, som følge af tilsætningen af Newman Zone, dels blev der observeret en stigning i både bromid samt NVOC (se figur 7.1). I alle filtre sås efterfølgende et fald i bromid koncentrationen, hvilket skyldes diffusion fra frakturen ind i lermatricen. Dette udviklingsforløb stemmer fint overens med de i forvejen beregnede diffusionsprofiler, som viser, at koncentrationen af bromid i en 2 cm fraktur forventes at aftage til mellem 5-10 % af initialkoncentrationen indenfor 4-6 måneder (se afsnit 6.3). Den hurtigere aftagende bromidkoncentration kan skyldes, at frakturen ved F21B er mindre end 2 cm tyk.



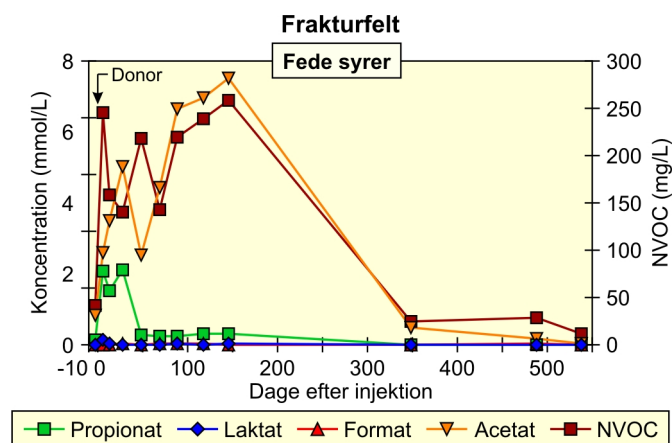
Figur 7.1 Udvikling i koncentrationen af bromid og NVOC i monitoringsfilter F21B (2 meters afstand fra injektionsboring) i frakturefeltet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemoniteringen, før donoringjektion.

Straks efter tilsætning af donor sås en stigning i koncentrationen af acetat og propionat, som begge er fermenteringsprodukter, der dannes ved omsætning

af Newman Zone (figur 7.2). Ud over acetat og propionat forventes det, at der dannes hydrogen, som anvendes som elektrondonor af de deklorerende bakterier. Efter 30-40 dage ses mængden af propionat at være faldet til niveauet før injektionen af donor, hvilket skyldes at propionat fermenteres primært under dannelse af acetat. Koncentrationen af acetat stiger i hele den første del af monitoringsperioden.

Mellem dag 150 og 350 ses acetatkoncentrationen at aftage, hvilket kunne indikere, at den tilsatte donor er ved at være opbrugt. Overordnet stemmer de observerede resultater i felten overens med observationer fra treatability-forsøg tilsat Newman Zone, hvor der ligeledes sås dannelse af propionat og acetat (se afsnit 3.5.2).

Newman Zone er tilsat 5 % laktat. Laktat vides at omsættes hurtigt til acetat og hydrogen. Ved tilsætning af laktat vil man derfor hurtigt kunne opnå reducerede forhold. Samtidig vil den emulgerede olie i Newman zone sørge for, at der over tid sker en kontinuerlig frigivelse af donor til stimulering af deklorering. Laktat vil hurtigt diffundere ind i lermatricen, hvilket sammen med en hurtig omsætning forklarer, hvorfor der ikke måles højere laktatkoncentrationer som følge af donortilsætning (se figur 7.2).

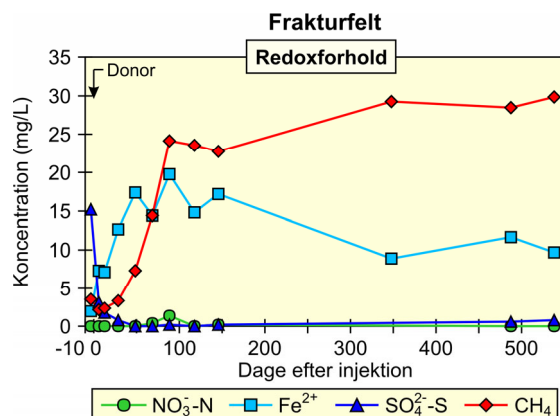


Figur 7.2 Udvikling af fede syrer målt i monitoringsfilter F21B (2 meters afstand fra injektionsboring) i fraktureltet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemonitoringen, før donoringjektion.

7.1.2 Udvikling i redoxforhold

Forinden injektion af donor ses, at der i fraktureltet er jern- til sulfatreducerende forhold. Allerede i løbet af de første 14 dage efter donortilsætning kunne en udvikling i redoxforholdene mod mere reducerede forhold observeres. Udviklingen i redoxforhold, der er vist på figur 7.3, var ens i de tre filtre i fraktureltet. Der ses allerede ved første måling efter donoringjektion en stigning i opløst jern samt et fald i sulfatkoncentrationen, hvilket indikerer hhv. jern- og sulfatreduktion. Efter 30-40 dage ses, at sulfat er reduceret fra en startkoncentration på ca. 10-15 mgS/L til 0-1 mgS/L. Samtidig ses begyndende metanproduktion, som fortsætter perioden ud. I samme periode ses også en yderligere stigning i opløst jern, hvilket viser, at jernreduktion og metanproduktion godt kan forløbe samtidig. Den senere jernreduktion skyldes formentlig reduktion af mere svært reducerbare jernoxider. Dette stemmer overens med observationer fra treatability-forsøgene beskrevet i afsnit 3.5.1). Efter ca. 340 dage ses ikke yderligere stigning i koncentrationen af opløst jern og metan, hvilket dels kan skyldes

ligevægt mellem produktion i fraktur og diffusion ind i lermatricen og dels, at den tilsatte donor er opbrugt.



Figur 7.3 Udvikling i redoxforhold i monitoringsfilter F21B (2 meter fra injektionsboring) i frakturfeltet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemoniteringen, før donorinjektion.

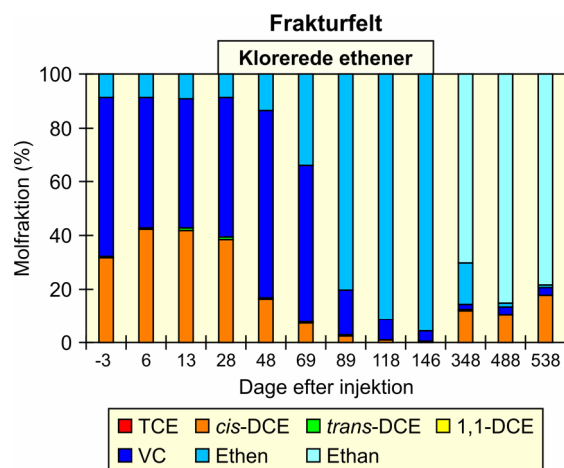
7.1.3 Anaerob deklorering

I dette afsnit vurderes udviklingen og sammensætningen af klorerede ethener i forsøgsområdet. Betegnelsen klorerede ethener vil i denne sammenhæng omfatte både TCE samt nedbrydningsprodukterne *cis*-DCE, VC, ethen og ethan. Udvikling i sammensætningen af klorerede ethener er vist i figur 7.4 og figur 7.5. Figur 7.4 viser molfraktionen af de forskellige klorerede ethener, mens figur 7.5 viser koncentrationen af klorerede ethener. Molfraktionen angiver den andel, som den enkelte klorerede ethen-forbindelse udgør af summen af klorerede ethener, og illustrerer således, om der sker en sekventiel deklorering af *cis*-DCE gennem VC til ethen/ethan.

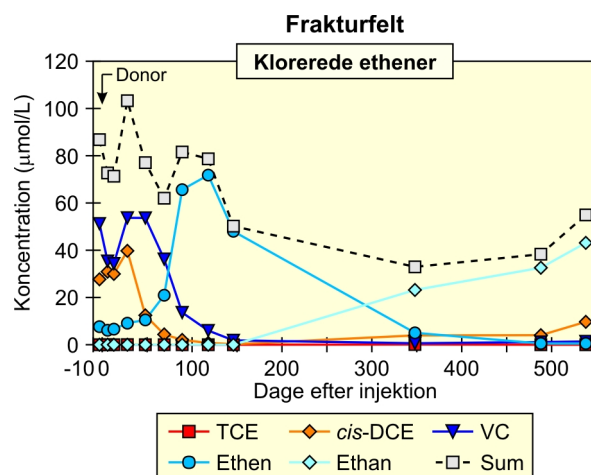
Figur 7.4 viser, at der på lokaliteten er et naturligt potentiale for reduktiv deklorering, idet molfraktionen af TCE, der oprindeligt er spildt, kun udgør en lille andel af det samlede indhold af klorerede ethener. Indholdet af nedbrydningsprodukter og især *cis*-DCE var ved baselinemoniteringen (dvs. dag -3) derimod meget højt i forhold til det samlede indhold af klorerede ethener. Baselinemoniteringen viste, at molfraktionen af *cis*-DCE svarede til mellem 28 og 45 %, mens indholdet af VC svarede til 37 – 51 % af det totale indhold af klorerede ethener.

Ved en fuldstændig deklorering af *cis*-DCE vil molfraktionen af *cis*-DCE mindskes, mens VC efterfulgt af ethen og eventuelt ethan vil udgøre en stadig større del af den samlede sum af klorerede ethener. Af figur 7.4 ses således, at tilsætning af donor stimulerer deklorering af *cis*-DCE og VC til ethen. Dekloreringen ses at starte efter ca. 30-40 dage på samme tidspunkt, hvor sulfat er reduceret, og der ses begyndende metanproduktion. Efter 340 dage ses ethen at være omdannet til ethan.

Efter 340 dage ses i samtlige monitoringsfiltre i frakturfeltet en tendens til både at andelen og koncentrationen af *cis*-DCE stiger, hvilket formentlig skyldes tilbagediffusion af *cis*-DCE fra lermatricen til frakturen (se figur 7.4 og figur 7.5). Da donor på dette tidspunkt formentlig er opbrugt, bliver *cis*-DCE ikke længere omsat i frakturen, hvorfor koncentrationen stiger.



Figur 7.4 Molfractionen af de klorerede ethener (μM) over tid i monitoringsfilter F21B (2 meters afstand fra injektionsboring) i frakturet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemonitoringen, før donorinjektion. Molfractionen er beregnet på baggrund af summen af samtlige målte klorerede forbindelser inkl. ethen og ethan.



Figur 7.5. Koncentration af de klorerede ethener ($\mu\text{mol/L}$) over tid i monitoringsfilter F21B (2 meters afstand fra injektionsboring) i frakturet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemonitoringen, før donorinjektion. Sum er summen af samtlige målte klorerede forbindelser inkl. ethen og ethan.

7.1.4 Spredning og vækst af bakterier

Til undersøgelse af vækst og spredning af bakterier i behandlingsområdet er der jævnligt i løbet af monitoringsperioden udtaget vandprøver til kvantitativ analyse for *Dehalococcoides* i udvalgte monitoringsfiltre i begge testfelter. Den kvantitative analyse af *Dehalococcoides* angives i antal celler per liter.

Yderligere er der ved baseline samt tre efterfølgende gange udtaget vandprøver til analyse for VC-reduktase. VC-reduktase, er det gen, der udtrykker det enzym, der er ansvarlig for deklorering af VC til ethen. Da ikke alle typer af *Dehalococcoides* kan nedbryde TCE fuldstændigt til ethen, vil en kvantitativ analyse af *Dehalococcoides* ikke nødvendigvis sige noget om, hvorvidt fuldstændig deklorering til ethen kan forventes, hvorfor en analyse af VC-reduktase er at fortrække. Er der ikke VC-reduktase til stede, forventer man således ikke at se en væsentlig omsætning til ethen. Resultaterne af VC-reduktase-analysen angives i genkopier pr. liter vandprøve. Det kan med

rimelighed antages, at hver enkelt *Dehalococcoides* kun besidder et VC-reduktase-gen, hvorfor analyseresultaterne kan tolkes som antallet af *Dehalococcoides*, der har VC-reduktase og dermed evnen til at nedbryde VC til ethen. Formålet med at analysere for VC-reduktase er at se, om injektion af donor og bakterier fører til en større andel af de typer af *Dehalococcoides*, der kan deklorere VC til ethen.

I dag analyseres oftere for VC-reduktase frem for antallet af *Dehalococcoides* i forbindelse med anvendelse af stimuleret reduktiv deklorering i USA. Dette var dog ikke standard, da nærværende projekt startede i foråret 2005.

I tabel 7.1 er vist antallet af *Dehalococcoides* i frakturfeltet over tiden. Af resultaterne fra baseline monitoringen (dvs. dag -3) fremgår det, at der er *Dehalococcoides* til stede i testfeltet i relativt høje koncentrationer op til 10^6 - 10^7 celler/L allerede inden injektion af donor og bakterier. Tilstedeværelsen af *Dehalococcoides* stemmer pænt overens med den relativt fremskredne deklorering på lokaliteten, hvor forureningssammensætningen domineres af *cis*-DCE, VC og i nogen grad ethen.

Efter injektion af donor og bakterier ses en lille stigning i antallet af bakterier i samtlige filtre i frakturfeltet til koncentrationer op til 10^7 - 10^8 celler/L. I den resterende periode ses ikke yderligere vækst af *Dehalococcoides*, men niveauet forbliver højt, således at der efter godt 540 dage ses *Dehalococcoides* i koncentrationsniveauer på 10^8 celler/L.

Hvorvidt stigningen i antallet af *Dehalococcoides* skyldes donortilsætning og efterfølgende vækst af bakterier eller blot tilsætning af bakteriekultur KB-1 kan ikke afgøres. Der ses dog allerede en stigning i antallet af bakterier ved første måling kun 7 dage efter injektion, hvilket kunne tyde på at tilsætningen af bakteriekultur har ført til højere antal *Dehalococcoides* i frakturerne, da der i denne korte periode ikke ses væsentlig deklorering, hvilket kunne forventes ved vækst af de naturligt tilstedeværende *Dehalococcoides*.

Tabel 7.1 Antal l et af *Dehalococcoides* (cel l er/L) i frakturfel tet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Kvantificeringen er lavet på GEUS med real-time PCR ved brug af primer 774-1212.

Monit erings filter	Antal dage efter injektion af donor og bakterier							
	-3	7	14	49	70	118	146	539
F11B	3,8E+06	9,9E+07	1,5E+07	9,5E+05	2,8E+07	1,3E+08	2,4E+07	2,4E+08
FX1B			2,0E+07		2,5E+07	5,8E+07	4,2E+07	4,2E+08
F21B	1,9E+07	2,4E+08	3,2E+07	5,6E+06	1,8E+07	3,4E+08	1,4E+07	1,4E+08
FRB					5,6E+06			

For at undersøge om der er en sammenhæng mellem nedbrydningen af de klorerede stoffer og antallet af *Dehalococcoides*, er dekloreringsgraden afbildet i figur 7.6 sammen med antallet af *Dehalococcoides* som funktion af tiden.

Dekloreringsgraden er en samleparameter, der overordnet fortæller om udviklingen i den reduktive deklorering. Dekloreringsgraden er beregnet ud fra molkoncentrationer og fra følgende formel:

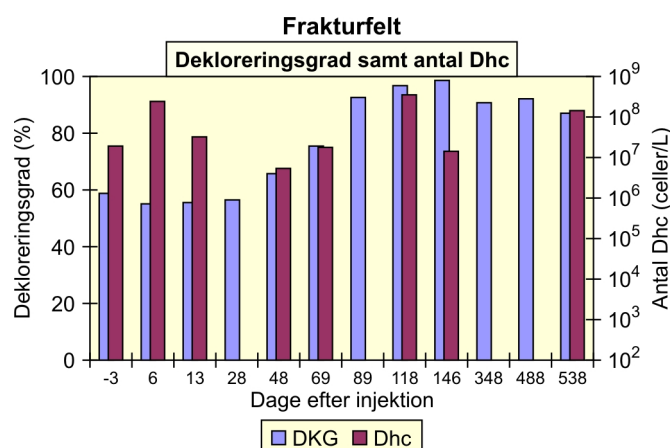
$$\text{Dekloreringsgrad (\%)} = \frac{\text{DCE} + 2 \cdot \text{VC} + 3 \cdot \text{Ethen} + 3 \cdot \text{Ethan}}{3 (\text{TCE} + \text{DCE} + \text{VC} + \text{Ethen} + \text{Ethan})} \cdot 100\%$$

En stigende dekloreringsgrad udtrykker, at de højere klorerede stoffer reduceres til lavere klorerede stoffer. I dette tilfælde, hvor moderstoffet er TCE, skal der udføres tre dekloreringsstrin, før det uskadelige ethen eller ethan er dannet. Ud fra et teoretisk eksempel, hvor hvert dekloreringsstrin fører til en fuldstændig omdannelse til et lavere kloreret stof, vil dekloreringsgraden derfor ændres som beskrevet i det følgende.

Hvis der udelukkende forekommer 1 mM TCE, vil dekloreringsgraden være 0 %. Hvis 1 mM af TCE omdannes fuldstændigt til 1 mM DCE ved det første af tre dekloreringsstrin, bliver dekloreringsgraden 33 %. Hvis disse 1 mM DCE omdannes fuldstændigt til 1 mM VC bliver dekloreringsgraden 66 %, og hvis disse 1 mM VC omdannes fuldstændigt til ethen/ethan, vil dekloreringsgraden blive 100 %.

I et naturligt system vil der forekomme flere forskellige klorerede stoffer samtidigt, da dekloreringsprocessen ikke fører til en fuldstændig omdannelse af fx *cis*-DCE til VC før processen fortsætter til ethen. Dekloreringsgraden vil dog stadig udtrykke, hvor langt den fuldkomne dekloreringsproces er nået i forhold til den ønskede dekloreringsgrad på 100 %.

Af figur 7.6 ses, at der sker en stigning i dekloreringsgraden fra ca. 58 % før donorinjektion til over 90 % i slutningen af forsøgsperioden. Der ses dog ikke nogen tilsvarende signifikant udvikling i antallet af *Dehalococcoides* over tiden, hvilket sandsynligvis skyldes, at antallet af *Dehalococcoides* er højt allerede fra starten ($>10^6$ celler/L).



Figur 7.6 Antallet af *Dehalococcoides* (Dhc) samt dekloreringsgraden (DKG) i vandprøver udtaget i monitoringsfilter F21B i frakturfeltet som funktion af tiden. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemoniteringen, før donorinjektion. Bemærk at Y-aksen er logaritmisk.

Med formålet at undersøge om der er sket en ændring i sammensætningen af *Dehalococcoides*, blev der udtaget vandprøver til analyse for VC-reduktase. Tabel 7.2 viser resultaterne for den kvantitative bestemmelse af antallet af *Dehalococcoides* samt analysen af VC-reduktase ved baselinemoniteringen samt tre efterfølgende prøvetagninger i monitoringsfilter F21B i frakturfeltet. Af tabellen fremgår, at på trods af at antallet af *Dehalococcoides* er relativt højt (10^6 - 10^7 celler/L) før injektion af donor og KB-1 udgør *Dehalococcoides* kun en relativ lille andel af den samlede mikrobielle population (<1 %). Analyse for VC-reduktase viser, at der også før injektion af donor og bakterier findes *Dehalococcoides*, der kan deklorere VC til ethen (10^4 celler/L), disse udgør dog

også kun en mindre andel af den samlede population af *Dehalococcoides* (0,5 %).

Efter stimulering med donor og bakterier ses som tidligere nævnt kun en mindre stigning i antallet af *Dehalococcoides* (10^7 - 10^8 celler/L). Derimod ses at der sker en markant forskydning i den mikrobielle population, således at andelen af *Dehalococcoides* udgør en større andel af den samlede mikrobielle population med tiden (4-11 %) sammenlignet med situationen før donorinjektion (<1 %). Desuden ses en signifikant stigning i antallet af *Dehalococcoides*, der kan nedbryde VC til ethen, idet koncentrationen af VC-reduktase stiger fra 10^4 til 10^6 celler/L. Dette stemmer fint overens med resultaterne for de klorerede stoffer, der viser, at forurenings-sammensætningen efter ca. 90 dage domineres af VC og ethen.

Tabel 7.2 Antal let af *Dehalococcoides* og VC-reduktase i monitoringsfilter F21B i frakturfelt. Analyserne er lavet af SIREM.

Dage efter injektion	Antal <i>Dehalococcoides</i> (Dhc) bestemt ved Quantitative Gene-Trac		VC-reduktase bestemt ved Gene-Trac-VC	
	(celler/L)	(% Dhc i den totale mikrobielle population)	(gene kopier/L)	(% VCR i den totale mikrobielle population af Dhc)
-3	1,9E+07	<1,0	9,0E+04	0,5
69	2,9E+07	0,3 - 1,0	7,0E+06	24
118	3,0E+07	4 - 11	8,0E+07	100
146	3,0E+06	1 - 4	1,0E+06	33

Samtidig med VC-reduktase analysen blev der, også af SiREM, lavet en sekvensering af det ekstraherede DNA fra monitoringsfiltret F21B. Denne analyse kan fortælle, hvilke typer af *Dehalococcoides*, der er til stede. Det er dog kun den dominerende type, der vil komme signal fra ved en sådan analyse. Håbet med analysen var, at den ville kunne sige noget om forskellen mellem de naturligt tilstedeværende *Dehalococcoides* og de injicerede *Dehalococcoides* eller de *Dehalococcoides*, der som følge af donortilsætningen var vokset frem. Analysen fra baselinemoniteringen og den efterfølgende monitoring indikerede, at de tilstedeværende *Dehalococcoides* før og efter donorinjektion er identiske. De er også 100% identiske med flere kendte stammer af *Dehalococcoides* som f.eks. CBDB1, KB1/PCE, KB1/VC, hvoraf flere vides at kunne deklorere VC til ethen. På baggrund af den udførte sekvensering kan det ikke afgøres, om de tilstedeværende *Dehalococcoides* stammer fra KB-1-kulturen eller blot er *Dehalococcoides*, der var til stede allerede inden injektion af donor og bakterier. Modsat kan det altså heller ikke udelukkes, at KB-1 kulturen faktisk er til stede.

7.1.5 Opsummering på frakturfelt

I frakturfeltet er der efter injektion af Newman Zone og KB-1 sket en betydelig udvikling i redoxforholdene fra jernreducerende forhold mod metanogene forhold. Efter 30-40 dage sås sulfat at være reduceret fra en koncentration på ca. 10-15 mgS/L til 0-1mgS/L, samtidig hermed sås begyndende metanproduktion, som fortsatte perioden ud. Som følge af tilsætning af Newman Zone sås en stigning i koncentrationen af fermenteringsprodukterne acetat og propionat. Mellem ca. 150 til 350 dage sås et markant fald i koncentrationen af fermenteringsprodukter samt NVOC, hvilket indikerer, at Newman Zone på dette tidspunkt er omsat.

Der er i monitoringsperioden sket en markant ændring i sammensætningen af klorerede ethener, så størstedelen af forureningskomponenterne i frakturen efter 150 dage er omsat til ethen. Efter 350 dage ses yderligere nedbrydning, idet forureningssammensætningen på dette tidspunkt er domineret af ethan. Den ønskede deklorering af klorerede ethener har derfor i selve frakturen udviklet sig som forventet.

Stimulering med donor og bakterier sås kun at føre til en mindre stigning i antallet af *Dehalococcoides* (fra 10^6 - 10^7 til 10^7 - 10^8 celler/L), hvilket sandsynligvis skyldes det høje antal af naturligt tilstedeværende *Dehalococcoides* på lokaliteten. Derimod sås en signifikant stigning i antallet af *Dehalococcoides*, der kan nedbryde VC til ethen, idet koncentrationen af VC-reduktase steg fra 10^4 til 10^6 celler/L, hvilket indikerer at der som følge af stimuleringen er sket en markant forskydning i den mikrobielle population. Dette stemmer fint overens med resultaterne for de klorerede stoffer, der viser at forureningssammensætningen efter ca. 90 dage domineres af VC og ethen.

På baggrund af resultaterne kan det konkluderes, at tilsætning af donor og bakterier i frakturfeltet har ført til en stimulering af nedbrydningen af klorerede ethener.

7.2 Resultater fra grundvandsmonitoring af sandslirefeltet

7.2.1 Spredning og omsætning af donor

I sandslirefeltet blev der i naturligt forekommende sandslirer i moræneleren injiceret Newman ZoneTM og KB-1TM i april 2005. Allerede ved etablering af monitoringsfiltrene i sandslirefeltet, blev det dog klart, at de naturligt forekommende sandslirer, hvori donor og KB-1 skulle tilføres, dels er ekstremt tynde (<2mm), og dels meget inhomogent fordelt mellem monitoringsfiltrene. Det er derfor tvivlsomt om alle slirerne, hvori monitoringsfiltrene er placeret er sammenhængende.

Grundet de tynde sandslirer kan man ikke forvente et udviklingsforløb som set i frakturfeltet. Sandsynligvis er transporten i sandslirerne meget langsom, da slirerne formentlig ikke er direkte hydraulisk sammenhængende. Endvidere er det forventeligt, at både diffusion af stoffer produceret i sandslirerne ind i lermatrix samt frigivelse af andre stoffer fra lermatrixen ud i sandslirerne vil sløre evt. omsætning i sandslirerne.

For eksempel har det ikke været muligt at spore den tilsatte tracer (bromid), idet der i ingen af monitoringsfiltrene er set forhøjede koncentrationer af bromid efter tilsætning af donor, bakterier og tracer i sandslirefeltet. Diffusionsberegninger viser imidlertid også, at grundet de tynde sandslirer diffunderer traceren ind i lermatrixen så hurtigt, at den er svær at måle 7 dage efter tilsætning (se afsnit 6.3). Det er derfor ikke muligt at påvise spredningen af donor ved hjælp af måling af tracer.

Ved tilsætning af Newman Zone forventes den emulgerede olie at blive tilbageholdt som små dråber i de tynde sandslirer, hvor den vil omsættes. Ud fra de udførte treatabilityforsøg samt observationerne i frakturfeltet forventes at Newman Zone fermenteres under dannelse af acetat og propionat. De dannede fermenteringsprodukter i sandslirerne vil diffundere ind i lermatrixen. Afhængig af hastigheden hvormed fermenteringsprodukterne dannes, og hastigheden hvormed de vil diffundere ind i lermatrixen, vil

monitering af acetat, propionat og NVOC muligvis kunne sige noget om spredningen af donor.

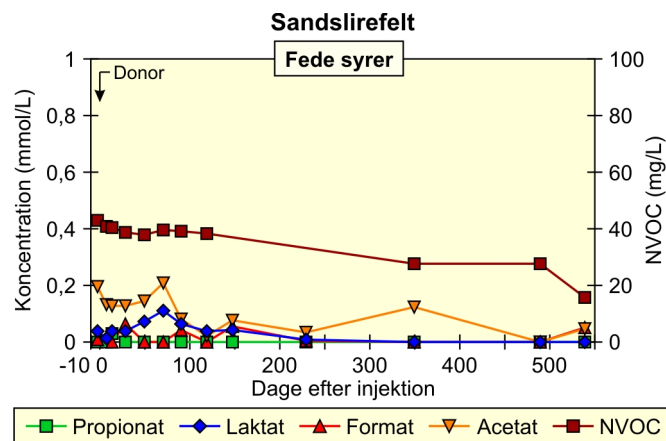
I tabel 7.3 er vist koncentrationen af NVOC og acetat i samtlige monitoringsfiltre i sandslirefeltet før donorinjektion samt ved de to første efterfølgende monitoringsgange og den sidste monitorering. Af tabel 7.3 fremgår, at koncentrationen af NVOC og acetat er meget forskellig i de forskellige filtre både før og efter donorinjektion. Ydermere er det kun i et par enkelte monitoringsfiltre som f.eks. S22T og S21T, at der ses en reel stigning i koncentrationen af NVOC og/eller acetat som følge af donorinjektion. Det er værd at bemærke, at koncentrationerne af både NVOC og acetat allerede forinden donorinjektion er relativt høje, sammenlignet med, hvad der er set på andre lokaliteter. Også i frakturfeltet sås relativt høje baggrunds niveauer af NVOC og acetat. På trods heraf kunne der i frakturfeltet observeres en væsentlig forøgelse af både NVOC og acetat som følge af donorinjektion.

Spredningen af donor i sandslirefeltet kan altså ikke fastlægges på baggrund af målingerne af NVOC samt fede syre, hvilket sandsynligvis skyldes, at de dannede fermenteringsprodukter diffunderer ind i lermatricen med en rate, der er højere end raten, hvormed de dannes.

Figur 7.7 viser koncentrationerne af fede syrer i monitoringsfilter S21B. Af figur 7.7 fremgår det, at der ikke ses de store udsving i koncentrationen af NVOC og fede syrer over tiden. De mindre udsving der ses, skyldes formentlig usikkerhed på udtagning af vandprøver fra de tynde sandslirer samt analyse. I flere af monitoringsfiltrene ses dog sidst i monitoringsperioden, at acetatkoncentrationen falder, hvilket indikerer, at donoren er opbrugt (se tabel 7.3).

Tabel 7.3 Koncentrationen af NVOC og acetat i samtlige monitoringsfiltre i sandslirefeltet før og efter injektion af donor og bakterier. *Markering af monitoringsfiltere, hvor acetatkoncentrationen aftager med tiden.

Monitorings-filter	Koncentration af NVOC (mg/L)				Koncentration af acetat (mmol/L)				Indikation på donortilførsel
	Dag -2	Dag 7	Dag 14	Dag 539	Dag -2	Dag 7	Dag 14	Dag 539	
S12T	76	83	80	59	1,79	1,38	1,99	0,68*	-
S12M	75	69	69	40	1,58	0,96	1,72	0,71*	-
S12B	77	80	76	74	1,76	1,86	2,13	1,38*	-
S22T	26	37	32	17	0,14	0,32	0,09	0,01	+
S22M	33	32	30	23	0,09	0,10	0,10	0,07	-
S22B	94	93	97	82	2,18	3,24	2,82	1,99	(+)
S11T	86	79	76	66	2,07	1,38	2,04	1,28*	-
S11B	116	110	117	57	3,15	3,73	3,86	0,82*	(+)
S21T	76	125	63	41	1,66	1,37	1,65	0,72*	+
S21M	29	23	24	12	0,21	0,28	0,23	0,01	-
S21B	43	41	40	16	0,19	0,13	0,13	0,05	-
S23M	12	10	11	4	0,02	0,00	0,00	0,03	-



Figur 7.7 NVOC samt fede syrer i monitoringsfilter S21B (2 meter fra injektionsboring) i sandslirefeltet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemoniteringen, før donorinjektion.

7.2.2 Udvikling i redoxforhold

I tabel 7.4 er listet koncentrationerne af nitrat, opløst jern, sulfat og metan før injektion af donor (dag -2) samt ved sidste monitoringsrunde (dag 539). Af tabellen fremgår, at der før injektion af donor var jern- til sulfatreducerende forhold i sandslirefeltet. I enkelte monitoringsfiltre er også målt lave koncentrationer af nitrat, som kan skyldes transport af nitrat ind i sandslirefeltet via vandførende sandslirer eller diffusion af nitrat ud fra lermatricen. I flere af monitoringsfiltrene måles også metan, hvilket formentlig kommer fra mikromiljøer, hvor der er metanogene forhold.

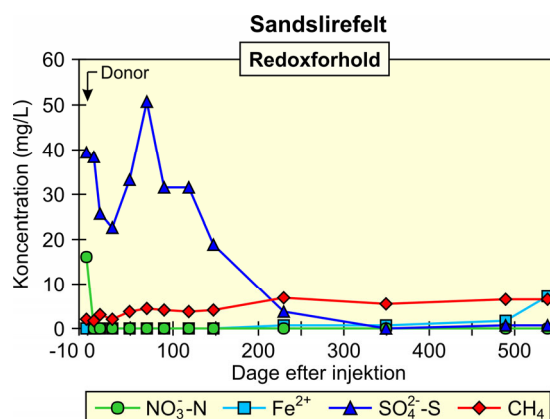
Efter injektion af donor ses en reduktion af redoxforholdene i langt de fleste monitoringsfiltre, således at der efter 539 dage primært er sulfatreducerende forhold til metanogene forhold. På figur 7.8 er vist udviklingen i redoxforholdene i monitoringsfilter S21B. Af figuren fremgår, at der indledende ses nitratreduktion efterfulgt af jern- og sulfatreduktion. Først hen imod slutningen af perioden med sulfatreduktion ses en svag stigning i metankoncentrationen. Sammenlignet med udviklingen i fraktureltet ses, at processerne forløber meget langsommere. For eksempel sås sulfat at være reduceret allerede efter ca. 30-40 dage i fraktureltet, mens sulfat først er reduceret efter tidligst 150 dage i sandslirefeltet. I flere monitoringsfiltre ses sulfat i væsentlige koncentrationer i op til 350-400 dage efter donorinjektion. Efter 539 dage ses også metan i samtlige monitoringsfiltre. Koncentrationerne er generelt lave og kun i enkelte filtre højere end før donorinjektion. Også sammenlignet med metankoncentrationerne observeret i slutningen af forsøgsperioden i fraktureltet, er koncentrationerne meget lave. Til sammenligning sås i fraktureltet metankoncentrationer på mellem 30-40 mg/L. Der ses ikke nogen sammenhæng mellem afstanden fra injektionsboringen til monitoringsfiltrene og udviklingen i redoxforhold, der er altså ingen indikation på, at udviklingen forløber hurtigst i monitoringsfiltre tæt på injektionsboringen.

Samlet tyder udviklingen i redoxforhold på, at der som følge af donorinjektion er sket en påvirkning i stort set alle monitoringsfiltre, således at redoxforholdene er blevet mere reducerede. Efter 539 dage ses der sulfatreducerende til metanogene forhold i sandslirefeltet, hvilket skulle være gunstigt for anaerob deklorering. Udviklingen i redoxforhold er dog forløbet væsentligt langsommere sammenlignet med forholdene i fraktureltet. Den langsommere udvikling i sandslirefeltet kan skyldes, dels en langsommere

spredning og omsætning af donor i de tynde sandslirer, dels en større indflydelse af matrixdiffusion sammenlignet med frakturefeltet.

Tabel 7.4 Koncentrationen af udvalgte redoxparametre i samtlige monitoringsfilter i sandslirefeltet før og efter injektion af donor og bakterier.

Monitoringsfilter	Baselinemonitoring (Dag -2)				Sidste monitoring (Dag 539)			
	NO ₃ ⁻ -N	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻ -S	CH ₄	NO ₃ ⁻ -N	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻ -S	CH ₄
S12T	0,0	0,0	9,6	2,6	0,0	5,8	0,4	3,2
S12M	0,0	0,0	9,4	2,5	0,0	12,1	0,1	2,3
S12B	0,2	0,0	4,1	1,2	0,0	6,3	0,0	2,9
S22T	0,0	0,0	5,6	8,5	0,0	3,5	0,9	6,7
S22M	0,0	0,0	14,3	9,0	0,0	10,4	0,2	4,5
S22B	0,0	0,0	23,5	2,3	0,0	8,5	0,8	4,0
S11T	0,1	0,3	24,3	1,9	0,0	8,9	0,2	2,3
S11B	0,0	0,3	14,0	2,0	0,0	0,2	10,7	3,8
S21T	0,0	0,0	3,7	3,4	0,0	0,9	0,3	2,5
S21M	0,1	0,0	8,8	2,4	0,0	10,1	0,7	6,0
S21B	0,1	16,1	39,4	2,1	0,1	7,2	0,7	6,5
S23M	0,1	0,0	14,6	0,4	0,0	0,0	1,6	0,0



Figur 7.8 Udvikling af redoxparametre i monitoringsfilter S21B (2 meter fra injektionsboringen) i sandslirefeltet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemonitoring, før donorinjektion.

7.2.3 Anaerob deklorering

I tabel 7.5 er vist summen af klorerede ethener inkl. ethen og ethan samt dekloreringsgraden før donorinjektion (dag -2) og ved sidste monitoringsrunde (dag 539). Dekloreringsgrad er forklaret i afsnit 5.1.4. Som, for frakturefeltet ses ved starten af forsøget, at forureningssammensætningen overvejende består af *cis*-DCE og VC. I enkelte monitoringsfilter måles også ethen og ethan. Kun i et enkelt filter S23M ses TCE, der oprindeligt er spildt på lokaliteten. Koncentrationsniveauet er dog meget varierende imellem de forskellige filtre fra ca. 700 til 3.600 µmol/L, og væsentligt højere end koncentrationerne i frakturefeltet, der varierede mellem 50 og 90 µmol/L. Der ses en tendens til, at de højeste koncentrationer og dermed det mest forurenede område ligger øst-sydøst for injektionsboringerne, mens forureningen generelt aftager lidt væk fra dette område (i filtrene 2 meter væk fra injektionsboringerne).

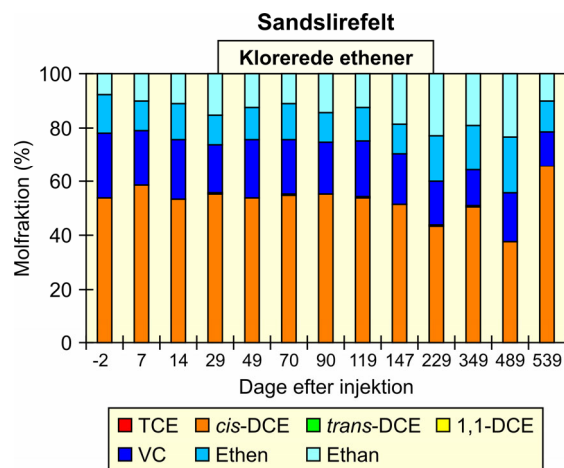
Figur 7.9 og 7.10 viser udviklingen i sammensætningen af klorerede ethener i monitoringsfilter S21B i sandslirefeltet. Figur 7.9 viser molfraktionen af de forskellige klorerede ethener, mens figur 7.10 viser koncentrationen af klorerede ethener. Af figuren ses, at både forureningssammensætningen samt koncentrationen af de klorerede stoffer forbliver relativt konstant over hele forsøgsperioden. Der ses således ingen tegn på yderligere deklorering som følge af donorinjektion. Dette gælder generelt for hele sandslirefeltet. I tabel 7.5 fremgår ligeledes, at der ingen ændring ses i dekloreringsgraden fra start til slut, hvilket ligeledes indikerer, at der ikke sker yderligere deklorering.

Det er dog vigtigt at bemærke, at en eventuel nedbrydning af eksempelvis 50 μmol *cis*-DCE/L (svarende til den mængde *cis*-DCE, der var til stede i frakturfeltet til start) kan være svær at se på grund af de meget høje koncentrationsniveauer, der observeres i sandslirefeltet. Endvidere vil der ved nedbrydning af *cis*-DCE i sandsliren frigives *cis*-DCE fra lermatricen ved diffusion, hvorved koncentrationen i sandsliren vil opretholdes. De dannede nedbrydningsprodukter som VC og ethen/ethan vil ligeledes diffundere fra sandsliren og ind i lermatricen.

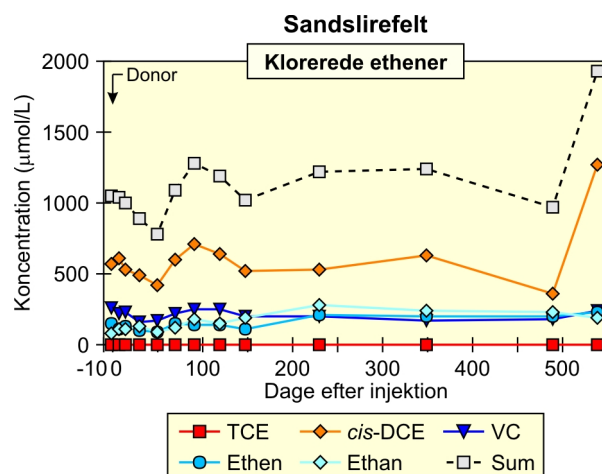
I enkelte monitoringsfiltre ses en tendens til, at både andelen og koncentrationen af *cis*-DCE stiger ved sidste monitoringsrunde. Såfremt dette er et udtryk for en reel udvikling i sandsliren, kan det forklares ved, at donoren på dette tidspunkt er opbrugt, og det *cis*-DCE, der frigives ved diffusion fra lermatricen ikke omsættes i sandsliren, hvorfor koncentrationen stiger.

Tabel 7.5 Summen af klorerede ethener inkl. ethen og ethan (i $\mu\text{mol/L}$) samt dekloreringsgraden (%) i samtlige monitoringsfiltre i sandslirefeltet før og efter injektion af donor og bakterier.

Monitoringsfilter	Baselinemonitoring (Dag -2)		Sidste monitorering (Dag 539)		
	Sum af klorerede ethener	Dekloreringsgrad	Sum af klorerede ethener	Dekloreringsgrad	Sammensætning af klorerede ethener
	$\mu\text{mol/L}$	%	$\mu\text{mol/L}$	%	
S12T	3359	44	4681	41	DCE
S12M	3454	47	2579	42	DCE, (VC)
S12B	3381	46	5219	44	DCE, (VC)
S22T	1620	77	731	76	DCE, VC, E, Ea
S22M	1531	81	1136	67	DCE, VC, E, Ea
S22B	2929	44	2510	55	DCE, VC
S11T	3325	45	4056	41	DCE, VC
S11B	3587	48	4470	45	DCE, VC
S21T	3005	49	1705	51	DCE, VC
S21M	724	84	744	95	VC, E, Ea
S21B	1054	56	1929	52	DCE, VC, E
S23M	995	37	40	38	TCE, DCE, (VC)



Figur 7.9 Molfraktionen af de klorerede ethener (%) over tid i monitoringsfilter S21B (2 meters afstand fra injektionsboring) i sandslirfeltet. Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemonitoringen, før donorinjektion. Molfraktionen er beregnet på baggrund af summen af samtlige målte klorerede forbindelser og nedbrydningsprodukter.



Figur 7.10 Koncentration af de klorerede ethener (µmol/L) over tid i S21B (2 meters afstand fra injektionsboring). Donor (Newmans Zone) samt bakterier (KB-1) er injiceret på dag 0. Første måling angiver baselinemonitoringen, før donorinjektion. Sum er summen af samtlige målte klorerede forbindelser og nedbrydningsprodukter.

7.2.4 Spredning og vækst af bakterier

Til undersøgelse af vækst og spredning af bakterier i behandlingsområdet er der jævnligt i løbet af oprensningsperioden udtaget vandprøver til kvantitativ analyse for *Dehalococcoides* i udvalgte monitoringsfiltre. Resultaterne er vist i tabel 7.6. Af tabellen fremgår først og fremmest, at der allerede fra start af forsøget er *Dehalococcoides* til stede i flere af monitoringsfiltrene i koncentrationer mellem 10^3 til 10^7 celler/L. Dette stemmer overens med, at der i flere af filtrene ses en betydelig nedbrydning allerede før donorinjektion.

I de fleste monitoringsfiltre ses endvidere en tendens til, at antallet af *Dehalococcoides* stiger med ca. en faktor 10-100 over tiden. Ved sidste monitoringsrunde ses *Dehalococcoides* at være til stede i koncentrationer mellem 10^4 til 10^8 celler/L. I figur 7.11 ses antallet af *Dehalococcoides* samt dekloreringsgraden i monitoringsfilter S21B. Af figuren fremgår, at der ses en vækst i antallet af *Dehalococcoides* dog uden at der ses en tilsvarende stigning i dekloreringsgraden, der forbliver nogenlunde konstant over forsøgsperioden. Den manglende udvikling i dekloreringsgraden kan som tidligere nævnt skyldes dels de meget høje forureningsniveauer og dels matrixdiffusion.

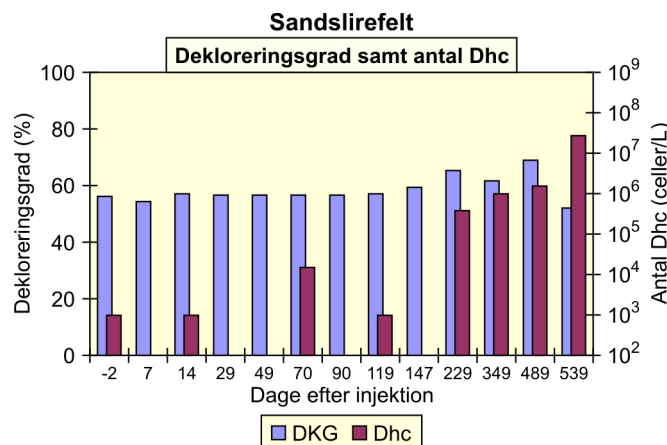
Tabel 7.7 viser resultaterne af den kvantitative bestemmelse af antallet af *Dehalococcoides* samt analysen af VC-reduktase ved baselinemoniteringen samt tre efterfølgende prøvetagninger i monitoringsfilter S21B i sandslirefeltet. Af tabellen fremgår, at der allerede før injektion af donor er *Dehalococcoides* tilstede som kan nedbryde VC til ethen i relative høje antal (10^5 celler/L), disse udgør dog kun en mindre andel af den samlede population af *Dehalococcoides* (0,8 %). Efter donorinjektion ses en mindre stigning i andelen af *Dehalococcoides*, der udtrykker VC-reduktase.

Tabel 7.6 Antal let af *Dehalococcoides* (celler/L) i sandslirefeltet. Dag 0 er dagen, hvor donor og KB-1 blev injiceret. Kvantificeringen er lavet på GEUS med real-time PCR ved brug af primer 774-1212. *Monitoringsfiltere, hvor der er set en betydelig vækst af *Dehalococcoides* som følge af stimulering.

Monitoringsfilter	Antal dage efter injektion af donor og bakterier									
	-2	7	14	49	70	119	229	349	489	539
S12T	<1,0E+03	<1,0E+03	2,8E+05	3,0E+07		1,8E+05	1,6E+05	5,2E+06	7,9E+07	6,16E+07*
S12M		2,6E+07	2,4E+07			9,0E+07	2,6E+07	1,2E+08	3,1E+09	3,24E+08*
S12B		3,7E+05	<1,0E+03	9,0E+05		4,2E+07	1,9E+08	8,2E+08	2,9E+09	6,82E+07*
S22T			1,1E+05			9,9E+04	9,2E+05	1,6E+06	4,7E+06	8,74E+06*
S22M	1,2E+07	1,2E+07	1,5E+07	6,3E+07	1,0E+07	7,1E+07	<1,02E+03	9,0E+07	7,9E+08	6,03E+06
S22B			<1,0E+03			6,4E+04	1,3E+06	1,0E+08	1,8E+04	2,36E+08*
S11T	8,2E+05	<1,0E+03	1,3E+06	1,6E+06		7,0E+05	2,0E+07	1,2E+08	2,1E+08	8,76E+07*
S11B		<1,0E+03	2,2E+07			1,7E+04	1,4E+05	1,5E+07	1,0E+08	1,80E+07*
S21T			<1,0E+03			2,1E+06	5,7E+06	2,2E+07	1,4E+06	1,03E+05
S21M		2,2E+07	4,8E+05	3,6E+07		2,3E+08	5,1E+07	1,4E+08	1,1E+09	1,03E+08*
S21B	<1,0E+03		<1,0E+03		1,5E+04	<1,0E+03	3,8E+05	1,0E+07	1,5E+07	2,70E+07*
S23M	6,8E+04	<1,0E+03	1,2E+05	2,2E+05		<1,0E+03	9,8E+04	8,0E+04	4,5E+06	8,67E+04

Tabel 7.7 Antal let af *Dehalococcoides* og VC-reduktase i monitoringsfilter S21B i sandslirefeltet. Analyserne er lavet af SIREM.

Dage efter injektion	Antal <i>Dehalococcoides</i> (Dhc) bestemt ved Quantitative Gene-Trac		VC-reduktase bestemt ved Gene-Trac-VC	
	(celler/L)	(% Dhc i den totale mikrobielle population)	(gene kopier/L)	(% VCR i den totale mikrobielle population af Dhc)
-2	1,2E+07	-	1,0E+05	0,8
70	1,5E+07	0,3-0,8	3,0E+05	2
119	6,0E+06	0,1-2,0	2,0E+05	3,3
229	6,0E+03	0	2,0E+03	33



Figur 7.11 Antallet af *Dehalococcoides* (celler/L) samt dekloreringsgraden (%) i vandprøver udtaget i monitoringsfilter S21B i sandslirefeltet som funktion af tiden. Injektion af donor og bakterier er sket på dag 0. Bemærk at Y-aksen er logaritmisk.

7.2.5 Opsummering på sandslirefelt

I sandslirefeltet er der efter injektion af Newman Zone og KB-1 sket en betydelig udvikling i redoxforholdene fra jern-reducerende forhold mod sulfatreducerende til metanogene forhold. Udviklingen skyldes med stor sandsynlighed tilførslen af organisk stof i form af Newman Zone. Det har dog ikke været muligt at måle spredningen af donor, hverken ved analyse af NVOC og fede syre eller ved udbredelse af tracer, hvilket sandsynligvis skyldes diffusion af fermenteringsprodukter og tracer fra de tynde sandslire ind i lermatricen. Sammenlignet med frakturfeltet er udviklingen i redoxforhold i sandslirefeltet forløbet væsentligt langsommere. For eksempel sås i sandslirefeltet først endt sulfatreduktion efter 150 til 350 dage i de fleste monitoringsfiltre sammenlignet med en 30-40 dages periode for tilsvarende observationer i frakturfeltet.

På trods af optimale redoxforhold for reductive deklorerer ses efter godt 540 dage stadig ingen nedbrydning af de klorerede ethener, da både sammensætning af klorerede ethener og koncentrationerne af de forskellige klorerede ethener er forholdsvis konstante gennem hele monitoringsperioden. Grundet sandslirernes begrænsede tykkelse (<1-2 mm) kan den fraværende observation af udvikling dog skyldes diffusion ind og ud af lermatricen. Dette bevirker, at den udvikling, der faktisk sker, ikke kan ses på analyserne af vandprøverne, fordi diffusionen sker i samme hastighed som omsætningen af stoffer.

Af de bakterielle analyser ses, at der er *Dehalococcoides* (fra 10⁶-10⁷ til 10⁷-10⁸ celler/L) til stede i sandslirefeltet allerede inden donorinjektion. Efter donorinjektion ses yderligere vækst af *Dehalococcoides*, således at der mod slutningen af forsøgsperioden er mellem 10⁷ til 10⁸ celler/L i 8 ud af de 12 monitoringsfiltre. Endvidere ses, at en væsentlig del af de tilstedeværende *Dehalococcoides* kan nedbryde VC til ethen.

Sammenfattende må det konkluderes, at der på trods af gunstige redoxforhold samt tilstedeværelse af de rette deklorerende bakterier og i rette antal ikke er observeret anaerob deklorerer med følgende koncentrationsreduktion i sandslirefeltet. De meget forskellige koncentrationsniveauer både i NVOC, fermenteringsprodukter, redoxparametre samt klorerede stoffer imellem forskellige filtre indikerer endvidere, at sandslirerne i sandslirefeltet ikke er direkte sammenhængende.

8 Resultater fra kerneprøver

Der er foretaget kerneprøvetagning i frakturfeltet 5 måneder og 18 måneder efter donorinjektion. I sandslirefeltet er der foretaget kerneprøvetagning 18 måneder efter donorinjektionen. Resultaterne af analyser af kernerne er opdelt i 3 separate afsnit (8.1, 8.2 og 8.3):

- Frakturfelt 5 måneder
- Frakturfelt 18 måneder
- Sandslirefelt 18 måneder

I et sidste afsnit (8.4) er givet en samlet opsummering af resultaterne.

8.1 Resultater fra kerneprøver udtaget i frakturfelt i 2005 (5 måneder efter injektion)

8.1.1 Klorerede stoffer

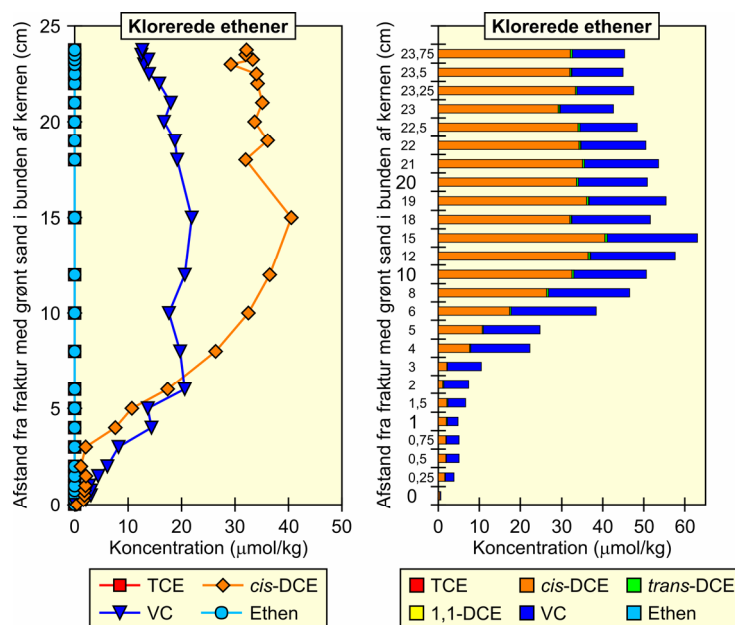
Resultaterne for klorerede ethener for det detaljerede profil fra FRKB1 udtaget 1,25 m øst for injektionsboringen 5 måneder efter injektionen af donor er illustreret i figur 8.1. Del-prøverne udtaget i 0 cm og i 24 cm bestod af fraktursand og repræsenterer således ikke lermatrix. I frakturen i 24 cm har der tilsyneladende ikke været donor og dermed ikke været stimuleret nedbrydning. I resten af afsnittet er det derfor alene frakturen ved 0 cm der refereres til.

Forureningen i de kerner, som blev udtaget efter 5 måneder, bestod udelukkende af nedbrydningsprodukterne DCE (overvejende bestående af cis-DCE) og VC. Moderstoffet TCE blev ikke detekteret. Både DCE og VC var tilstede i samtlige prøver fra kernerne. Ligesom det var DCE og VC, som optrådte i vandprøver fra testfeltet forud for stimuleringen af reduktiv deklorering (se afsnit 7.1.3). Koncentrationsniveauet i kontrolkernerne var højere men indenfor samme størrelsesorden, og sammensætningen svarede til FRKB1 i afstande mellem 10 og 23,75 cm. Det formodes, at nedbrydningen af TCE til DCE og VC er sket for lang tid siden ovenover eller i nogen afstand fra den del af testfeltet, hvor kernerne er udtaget. DCE og VC er alene spredt hertil og diffunderet ind i lermatrix.

På prøvetagningstidspunktet var der sket en komplet omsætning af DCE og VC til ethen i grundvand monitoreret i filtre med kontakt til frakturen.

Koncentrationerne af DCE og VC ses at aftage fra det initiale niveau i 10-15 cm afstand fra frakturen til et stabilt lavt niveau for DCE i ca. 3 cm afstand og for VC i ca. 1 cm afstand fra frakturen. Mellem de 10-15 cm og 3 cm hhv. 1 cm viser de aftagende koncentrationer typiske diffusionsprofiler. Hvis der alene foregik nedbrydning i frakturen og ikke i matrix, ville diffusionsprofilerne forventes at nå ud til frakturen. De lave koncentrationer i lermatrix i

zonen nærmest frakturen er således en stærk indikation på, at der foregår nedbrydning af DCE og VC i en reaktionszone i matrix.



Figur 8.1 Klorerede ethener i lerkernerne fra FRKB1 udtaget 5 måneder efter donorinjektion.

Der er ikke detekteret ethen eller ethan i prøverne fra lerkernen, om end der er dokumenteret ethendannelse i grundvandet i frakturen. Ved senere kerneprøvetagning på lokaliteten (og på en anden lokalitet) har vi med succes prøvetaget og målt for ethen i koncentrationsniveau lavere end eller svarende til det her potentielt forventede niveau, hvis DCE og VC er omsat til ethen. Den samlede mængde ethen ved produktion og ophobning heraf i sprække og matrix ville forventes at svare til, at søjlerne i figur 8.1 ville have samme højde i zonen nærmest frakturen som i den anden ende af kernen, når ethen var lagt til. Fordelingen ville dog være anderledes som følge af matrixdiffusion af ethen.

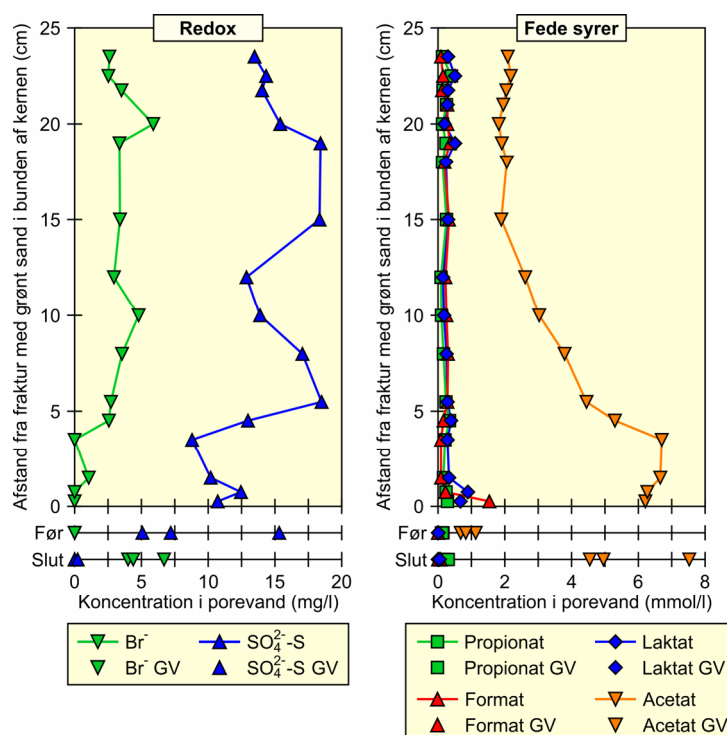
Resultaterne indikerer, at der sker en relativt hurtig omsætning af ethen uden produktion af ethan eller med tilsvarende hurtig omsætning af ethan. Dette diskuteres nærmere i et senere afsnit (8.1.2).

Omregning af koncentrationerne af klorerede ethener i kernepøverne til porevandskoncentrationer for sammenligning med de målte koncentrationer i grundvandsprøverne fra forsøgsfeltet kræver en vurdering af sorptionen af DCE og VC i moræneleren. Dette behandles i et separat afsnit (8.1.5).

8.1.2 Bromid og redoxparametre

Bromidkoncentrationerne i lerkernen var (omregnet til porevandskoncentrationer) i hovedparten af kernen på niveau med koncentrationerne i grundvandet i frakturen efter 5 måneder, figur 8.2. I reaktionszonen var koncentrationen af bromid tilsyneladende lavere end i den øvrige matrix. Noget tilsvarende blev observeret ved kemisk oxidation i moræneler af

Broholm *et al.* (2005). Undervurdering af porevandskoncentration som følge af potentiel gasdannelse i reaktionszonen blev der angivet som mulig forklaring. Betydelig gasdannelse kan ikke udelukkes her, men anses for mindre sandsynligt end ved kemisk oxidation.



Figur 8.2 Anioner og fede syrer (porevandskoncentration) i lerkkerne fra FRKB1 udtaget 5 måneder efter donorinjektion. På de to linier nederst i figuren er koncentrationer målt på grundvandsprøver fra fel tet udtaget før donorinjektion hhv. ved sidste vandprøvetagning (slut) før kerneprøvetagningen vist for sammenligning.

Der blev ikke konstateret indhold af nitrat i lerkkerne. Sulfatkoncentrationerne (omregnet til porevandskoncentrationer) varierede i kernerne mellem 10 og 25 mgS/L. I kernen med fraktursand lå sulfat i hovedparten af kernen omkring 15 mgS/L – lidt lavere i reaktionszonen, figur 8.2. Til sammenligning var sulfatkoncentrationen i grundvand fra frakturen forud for injektion af donor 5-15 mgS/L, mens den efter 5 måneder var forsvindende. Umiddelbart kunne det indikere, at reduktionen af sulfat i frakturen ikke er tilstrækkeligt hurtig til, at der udvikles et diffusionsprofil af mere end få mm's dybde ind i leren. Baseret på diffusionsbetragtninger ville forventes en større effekt på sulfat end på DCE og VC. Den begrænsede effekt på sulfat i matrix diskuteres også i forbindelse med resultaterne fra prøvetagningen efter 18 måneder i afsnit 8.2.2.

Samlet ses at der er sulfat tilstede i reaktionszonen. Der sker tilsyneladende betydelig nedbrydning af DCE og VC, selvom der er sulfat i porevandet. Der er også Fe(III) tilstede i sedimentet. Den manglende ophobning af ethen fra nedbrydning af VC kan muligvis skyldes oxidation af ethen (eller af dannet ethan, eller måske af VC) under jern- og/eller sulfatreducerende forhold.

8.1.3 Omsætning af donor

Donor er tilsat i form af Newman zone (emulgeret sojabønneolie tilsat laktat). Ved nedbrydning af sojabønneolie dannes andre fede syrer. Resultaterne af analyser for fede syrer er illustreret for kernen fra FRKB1 i figur 8.2. Til sammenligning varierede koncentrationerne af acetat i kontrolkernerne (FRKB3 og FRKB2) mellem 0,3 og 1,8 mmol/L, mens koncentrationen af de øvrige fede syrer generelt var mindre end 0,3 mmol/L.

Der observeres tilstedeværelse af fede syrer i matrix nærmest sprækken. Indholdet af laktat viser, at noget af laktaten tilsat sammen med donor (ca. 18 mmol/L laktat i donoropløsningen) er nået at diffundere ind i matrixen, inden laktat i frakturen er omsat. For de øvrige fede syrer er koncentrationen i porevand i matrix lidt højere eller på niveau med koncentrationen i grundvandet fra frakturen. Koncentrationerne af laktat, propionat og format aftager hurtigt i matrix, hvilket indikerer, at der sker en omsætning af de fede syrer i matrix/reaktionszonen. Profilet for acetat indikerer, at der er sket en ophobning af acetat i reaktionszonen fra omsætning af laktat og evt. andre højere fede syrer dannet ved omsætning af donor i sprækken.

8.1.4 Spredning og vækst af bakterier

Resultaterne af analyser for indhold af de specifikke nedbrydere *Dehalococcoides* i kernen fra FRKB1 er givet i tabel 8.1.

Tabel 8.1. *Dehalococcoides* i lerkernerne fra FRKB1.

Afstand fra nedre fraktur (cm)	Beskrivelse	Antal prøver	<i>Dehalococcoides</i> (celler/g)
0	Fraktursand, nedre fraktur	1	$3,7 \cdot 10^6$
0,5-6	Lermatrix nær nedre fraktur	7	nd- $7,9 \cdot 10^4$
8-20	Lermatrix, centrale del	7	Nd
21-23,75	Lermatrix nær øvre fraktur	5	nd- $2,1 \cdot 10^3$
24	Fraktursand, øvre fraktur	1	$4,7 \cdot 10^5$

nd: under detektionsgrænsen på $1,5 \cdot 10^1$ kopier/g.

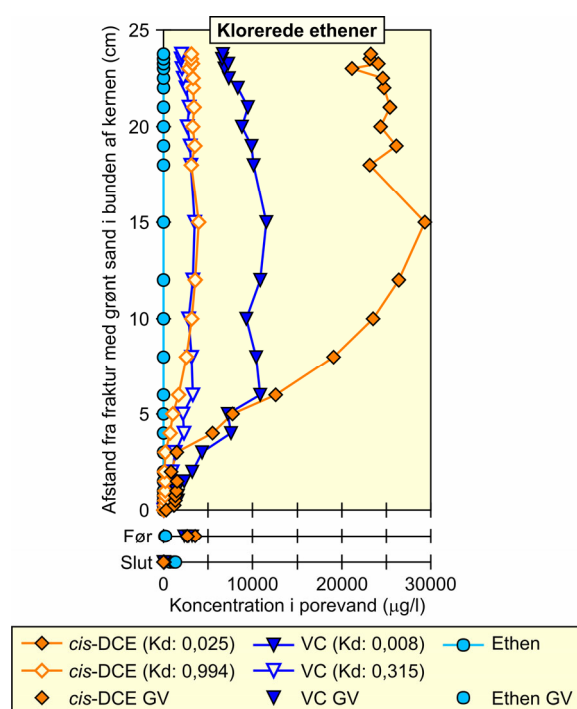
I lermatrix varierede antallet af *Dehalococcoides* meget, men antallet var i flere prøver nær frakturen højt (10^4 celler/g). Der sås dog ikke *Dehalococcoides* imellem 8 og 20 cm fra frakturen. Det kan indikere, at specifikke nedbrydere ikke generelt er til stede i matrix, men træffes i f.eks. meget små (muligvis hydraulisk inaktive) sprækker i matrix, hvor disse har kontakt til større sprækker/frakturer (hydraulisk aktive) med specifikke nedbrydere.

8.1.5 Tilbageholdelse ved sorption i moræner

K_d -værdier for de klorerede ethener er som tidligere nævnt først estimeret ud fra rapporterede K_{ow} -værdier (Kjeldsen og Christensen, 1996) og indhold af organisk carbon (0,33%) i moræner fra Dalumvej, Odense, fra Broholm *et al.* (2005) ved hjælp af sammenhængen $\log K_{oc} = 1,04 \cdot \log K_{ow} - 0,84$ rapporteret i (Kjeldsen og Christensen, 1989). Indholdet af organisk carbon er efterfølgende målt til 0,20% i prøver fra lerkernerne fra frakturfeltet.

Porevandskoncentrationerne for cis-DCE og VC beregnet ved brug af estimeret af K_d baseret på ovennævnte sammenhæng og det målte indhold af organisk carbon er illustreret i figur 8.3 (fyldte symboler). Ethen er antaget ikke at sorberes. Ved sammenligning af beregnede porevandskoncentrationer i kernen mere end 15 cm fra frakturen med koncentrationerne i grundvandet før tilsætning af donor observeres en overestimering af porevandskoncentrationerne specielt for cis-DCE. Det indikerer, at K_d er stærkt underestimeret.

Derefter er foretaget beregninger under antagelse af større sorption men fortsat samme forhold mellem K_d for cis-DCE og VC som mellem K_{ow} for cis-DCE og VC. Den bedste overensstemmelse blev konstateret ved anvendelse af ca. 40 gange så høje K_d værdier, illustreret i figur 8.3 (tomme symboler). Da sorptionen af cis-DCE og VC er forskellig ses samtidig en ændring af koncentrationsforholdet mellem stofferne i vandfasen. Forholdet bliver derved også i overensstemmelse med observationer i grundvandet.



Figur 8.3 Sammenligning af beregnede porevandskoncentrationer af cis-DCE, VC og Ethen i lerkernen for 2 forskellige sæt K_d -værdier med målte koncentrationer i grundvand (GV) fra frakturen (angivet på 2 linier nederst i figuren) før tilsætningen af donor hhv. 5 måneder derefter (da kernen blev udtaget).

Den betydeligt højere sorption af de klorerede ethener i ler fra Rugårdsvej er i overensstemmelse med observationer af sorptionen af TCE og/eller PCE i lermaterialer i publicerede forsøg (Binger *et al.* 1999, Allen-King *et al.* 1996, Allen-King *et al.* 1997). Der er ingen publicerede sorptionsforsøg for nedbrydningsprodukterne i ler.

Den større sorption af de klorerede ethener end antaget ved de forudgående diffusionsberegninger har konsekvenser for tidsperspektivet ved oprensning. Diffusionen af de klorerede ethener til sprækker, sandslirer eller reaktionszoner er den begrænsende faktor for nedbrydningen. Ved større sorption i matrix tilbageholdes stofferne mere og den diffusive transport bliver langsommere. Den 40 gange højere K_d giver en 7-8 gange større retardationsfaktor og tilsvarende lavere effektiv diffusionskoefficient.

Med større sorption forventes en langsommere udvikling i diffusionsprofilen og dermed langsommere oprensning af matrix. Diffusionsprofilerne fra matrix mod reaktionszonen vil være stejle, når diffusionsprofilen er mindre udviklet. Imidlertid observeres snarere et fladere profil end oprindeligt forventet (ved sammenligning af figur 8.3 med figur 6.4). Det kan være en indikation på, at der også sker nedbrydning i den del af matrix, hvor der observeres aftagende koncentration af klorerede ethener, og de aftagende koncentrationer således ikke skyldes diffusion alene. Det er i overensstemmelse med, at der er konstateret indhold af specifikke nedbrydere i denne del af matrix.

Den større sorptionskoefficient vil i det omfang substratbehov baseres på data fra vandprøver betyde et større substratbehov til reduktion af de klorerede ethener. Da det oftest er reduktionen af redoxforholdene, som udgør det største substratbehov, kan det imidlertid være af begrænset samlet betydning.

8.2 Resultater fra kerneprøver udtaget i frakturelt i 2006 (18 måneder efter injektion)

8.2.1 Klorerede stoffer

Resultaterne for klorerede ethener for de detaljerede profiler fra FRKB4 kerne 1 og 3 samt FRKB5 kerne 4 udtaget 18 måneder efter injektionen af donor er illustreret i figur 8.4-8.6.

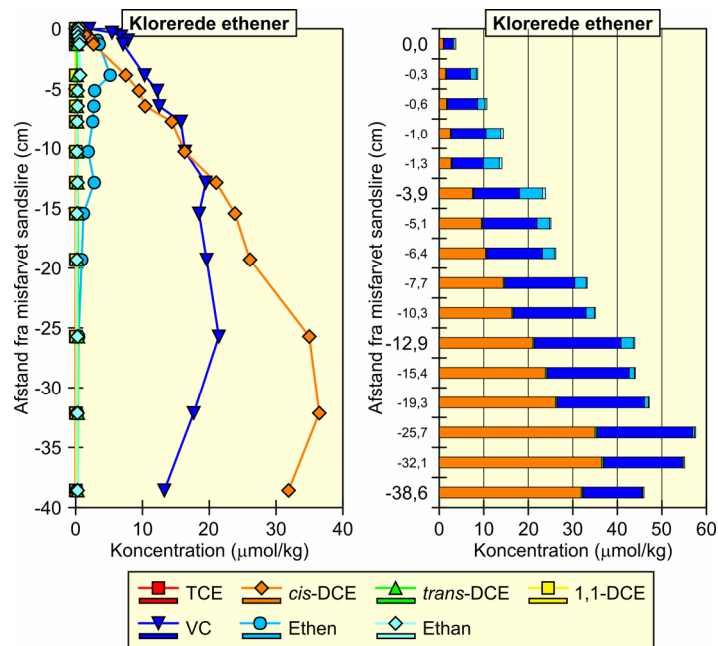
FRKB4 kerne 1 indeholdt en naturlig sandslire med misfarvning og gråsort "snask", som formodes at stamme fra nedbrydning af donor og/eller reduktion af jern og sulfat.

DCE og VC koncentrationer længst inde i leren (> ca. 25 cm fra sandsliren) i FRKB4 kerne 1 (figur 8.4) svarer til koncentrationerne længst inde i den tidligere udtagne kerne fra FRKB1 (afsnit 8.1.1, figur 8.1).

DCE og VC profilerne ud mod sandsliren i FRKB4 kerne 1 viser typiske diffusionsprofiler svarende til omsætning af stofferne i sandsliren. Diffusionsprofilen for DCE er fladere og når længere ind i leren (ca. 25 cm) end diffusionsprofilen for VC i overensstemmelse med tidligere og/eller hurtigere nedbrydning af DCE i sandsliren.

Der er en mindre mængde ethen i leren, den højeste koncentrationen træffes 2-4 cm inde i leren. Dette svarer til, at der i en periode overvejende har været ethen i sandsliren. I denne periode har ethenkoncentrationen været højest nærmest sandsliren, og ethen er diffunderet ind i lermatrix. Siden er ethen omsat til ethan i sandsliren, og der er sket en uddiffusion af ethen ledende til lavere ethenkoncentrationer nærmest sandsliren. Samtidig er sket en fortsat inddiffusion af ethen fra område med maksimal koncentration i leren.

Der er også detekteret ethan i lerkernen men endnu kun i meget beskeden koncentration. Indholdet af ethen og ethan er generelt lavt sammenholdt med mængden af omsat DCE og VC (forskel på ca. en størrelsesorden). Det kan være indikation på videre nedbrydning af ethen og/eller ethan i sandslirer og/eller i matrix.



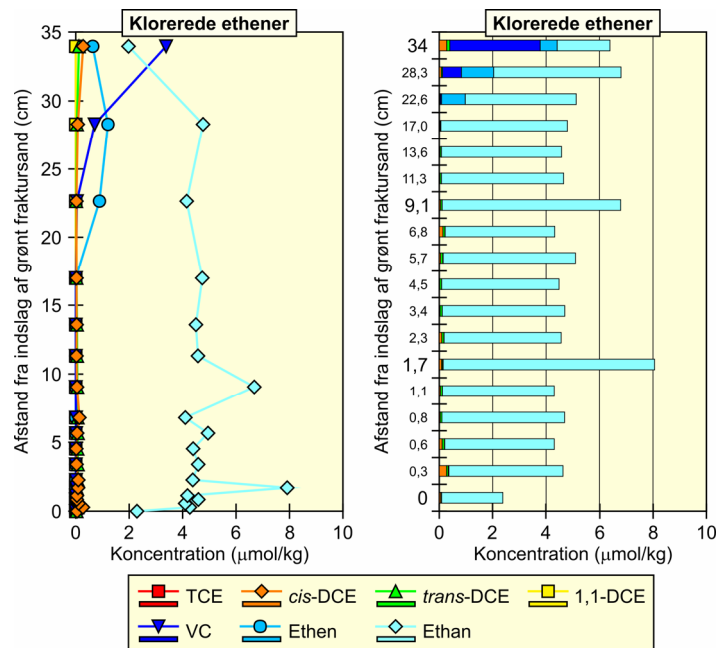
Figur 8.4 Klorerede ethener i profil fra FRKB4 kerne 1 ved naturlig sandslire med gråsort "snask". Kerneprøven er udtaget 18 måneder efter donorinjektion. Prøven udtaget i 0 cm bestod overvejende af sand fra sandsliren og repræsenterer således ikke lermatrix.

Observationerne fra FRKB4 kerne 3 (figur 8.5), som indeholdt et indslag af grønt fraktursand, er noget anderledes.

Den maksimale koncentrationen af DCE målt i FRKB4 kerne 3 (34 cm fra fraktursand) er ca. 2 størrelsesordener lavere end i de andre kerner fra frakturfeltet, og den maksimale koncentration af VC er ca. 1/5. Før injektion af donor i frakturfeltet formodes koncentrationniveauet at have svaret til det, der er målt i de andre kerner fra feltet.

I en zone fra indslaget af grønt fraktursand og mere end 22 cm ind i leren i FRKB4 kerne 3 er koncentrationerne af DCE og VC meget lave ($< 0,05 \mu\text{mol/kg}$ svarende til $< 5 \mu\text{g/kg}$). Fra den fjerneste ende af profilet ind imod denne zone kan forløbet for DCE og VC svare til begyndende diffusionsprofiler.

Der træffes et mindre indhold af ethen i prøverne fra den yderste halvdel af kernen (maksimal koncentration i afstanden 28,6 cm), mens ethen ikke er detekteret i den del, der er nærmest indslaget af fraktursand. Det skal dog her bemærkes, at lave koncentrationer af ethen ikke kan adskilles fra ethan, hvis niveauet af ethan er en del højere. Koncentrationer af ethen $< 1 \mu\text{mol/kg}$ kan således næppe detekteres i prøverne, hvor der typisk er målt omkring $4 \mu\text{mol/kg}$ ethan. Der kan således reelt være $3 \mu\text{mol/kg}$ ethan og $1 \mu\text{mol/kg}$ ethen. Dette indikerer, at der sker en forholdsvis hurtig videre nedbrydning af ethen.



Figur 8.5 Klorerede ethener i profil fra FRKB4 kerne 3 ved indslag af grønt frakursand. Kerneprøven er udtaget 18 måneder efter donorinjektion. Prøven udtaget i 0 cm bestod af frakursand og repræsenterer således ikke lermatrix.

Ethankoncentrationerne er meget ensartede i kernen og helt dominerende (udgør 95-99%), de aftager først i den fjerneste prøve (34 cm fra fraktur-sandet). Koncentrationsniveauet af ethan er dog godt en størrelsesorden lavere end det formodede oprindelige samlede koncentrationsniveau af DCE og VC. Det kan indikere videre omsætning af ethan. Ethan er imidlertid en gas, og det er svært at vurdere om det er muligt at udtage kerner endsige delprøvetage dem uden at miste en betydelig del af stoffet.

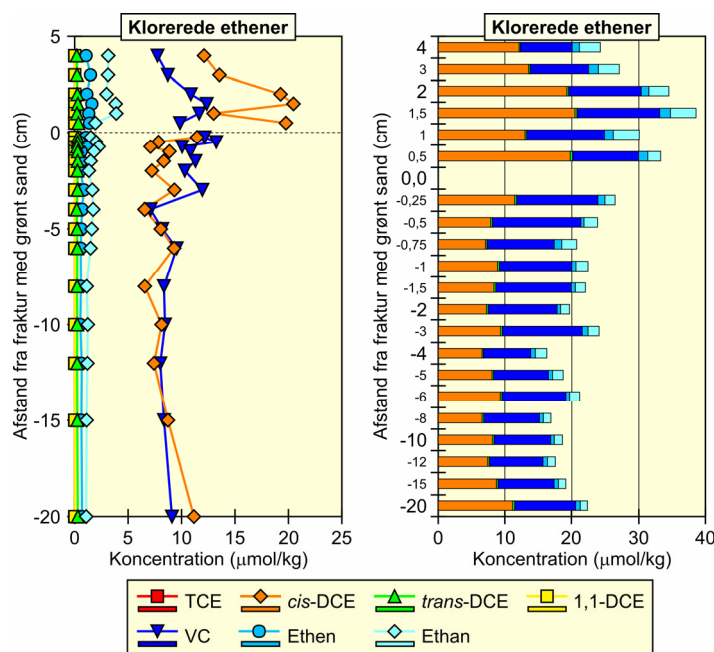
Resultaterne indikerer, at der er dannet en betydelig reaktionszone (> 22 cm) i lermatrix med komplet omsætning af DCE og VC til ethan. Koncentrationerne målt i de yderste prøver kan være starten på diffusionsprofil ud fra reaktionszonen. Umiddelbart virker profilet efter reaktionszonen meget fladt for DCE, VC og ethan, men det er baseret på ekstremt få prøver. Et meget fladt profil kan indikere, at der også i den del af kernen sker nedbrydning.

Chromatogrammer fra analyserne af klorerede ethener viste tegn på overtryk i vials, og prøver beregnet til jernspeciering skød i nogle tilfælde gummiprop og crimp-cap delvist af. Ud over ethan kan prøverne også meget vel have indeholdt metan fra nedbrydning af donor. Evt. overtryk fra dannet ethan- og metangas i lermatrix kan ikke udelukkes at have induceret en trykgradient og dermed advektiv spredning af stofferne.

Omregnet til porevandskoncentration er der ca. 1-2 mg ethan/L. Det forventede niveau af ethan, hvis koncentrationerne af DCE og VC oprindeligt har svaret til niveauet i de andre kerner og stofferne nu omsat til ethan, er en størrelsesorden højere. Niveauet af ethener er således en størrelseorden lavere end umiddelbart forventet. Det umiddelbart forventede niveau ville svare til omkring 10-50% af vandopløseligheden af ethan ved 25°C og 1 atm. Hvis der også er et betydeligt indhold af metan (som grundvandsanalyser indikerer), kan opløseligheden af gasser meget vel være overskredet. Det giver en betydelig risiko/sandsynlighed for tab af gasserne inkl. ethan ved udtagelse og prøvetagning af kernerne.

Det er vigtigt her, at der mht. den betydelige reaktionszone er tale om observationer fra en enkelt kerne, og at det ikke kan udelukkes, at der kan have været en vertikal fraktur parallelt med den udtagne kerne i mindre afstand derfra end den tilsyneladende tykkelse af reaktionszonen.

I FRKB5 kerne 4 er DCE og VC fortsat dominerende i hele kernens længde (figur 8.6), også hvor leren er i kontakt med grønt fraktursand (0 cm).



Figur 8.6 Klorerede ethener i profiler fra FRKB5 kerne 4 ved indslag af grønt fraktursand (et til hver side hhv. op og ned for indslaget). Kerneprøven er udtaget 18 måneder efter donorinjektion. Prøven udtaget i 0 cm bestod af fraktursand og repræsenterer således ikke lermatrix. Der er ikke foretaget korrektion af afstande for komprimering for denne kerne (i modsætning til øvrige kerner).

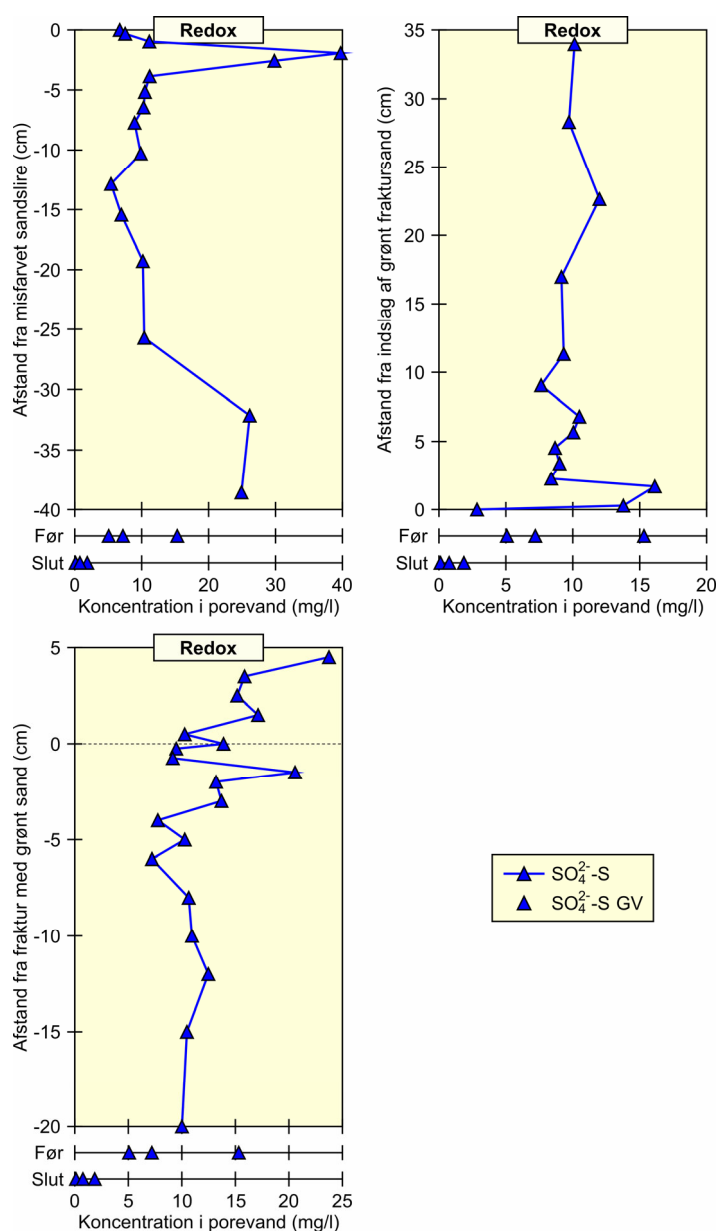
Der er detekteret ethen og ethan i hele kernens længde. Der er lidt forskel i sammensætningen af klorethener, ethen og ethan over hhv. under indslaget af fraktursand men ingen trend med afstanden fra fraktursandet. Der har tilsyneladende ikke foregået nogen nedbrydning i denne del af frakturen. Hvilket umiddelbart formodes at skyldes, at der ikke har været donor tilstede. Der var stor forskel i lernes fasthed (eller mangel på samme) over hhv. under fraktursandet, hvorfor den forskellige sammensætning kan være relateret dertil.

8.2.2 Bromid og redoxparametre

Der er generelt ikke detekteret bromid eller nitrat (detektion af nitrat i 2 enkeltstående prøver formodes at være falsk positive) i lerkernerne udtaget i frakturfeltet. Der er konstateret indhold af sulfat i alle analyserede lerprøver fra frakturfeltet. De målte koncentrationer for sulfat er omregnet til porevandskoncentrationer og illustreret i figur 8.7.

Der er ikke observeret det forventede fald i sulfatkoncentrationer i leren nærmest sandslire eller indslag af fraktursand, som uddiffusion til og reduktion af sulfat i sandslire/fraktur skulle medføre. Tværtimod er der snarere tendens til lidt forhøjede sulfatværdier omkring 1,5-2 cm inde i leren, mens sulfatkoncentrationerne i resten af profilerne svarer til niveauet i

grundvandet før donorinjektionen. Sulfid dannet ved reduktion af sulfat forventes at fælde ud med jern(II) i fraktur eller matrix. Hverken sulfid eller jernsulfider forventes at give interferens på analyser for sulfat eller at oxideres til sulfat i forbindelse med prøvebehandlingen.



Figur 8.7 Sulfatresultater for FRKB4 kerne 1 (øverst til venstre) med sandslire i 0 cm og kerne 3 (højre) med fraktursand i 0 cm samt FRKB5 kerne 4 (nederst) med fraktursand i 0 cm. Resultaterne er omregnet til porevandskoncentrationer for sammenligning med sulfatkoncentrationer i grundvandet (angivet på de 2 linier nederst i figuren) fra de nærmeste monitoringsboringer før forsøget og til sidst (dvs. umiddelbart før kerneprøvetagningen). Prøver i 0 cm er udtaget i sandslire eller fraktursand og repræsenterer således ikke læren.

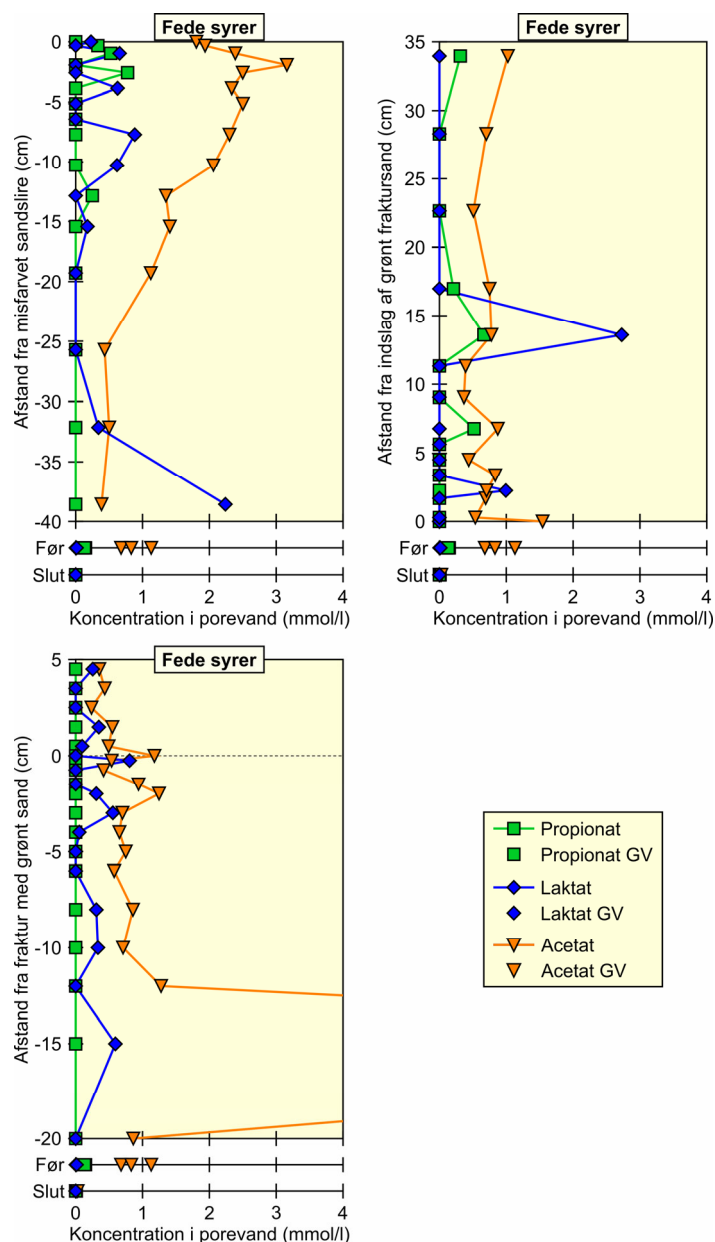
Det høje niveau af sulfat er overraskende. Det overvejes, om oxidation af sulfid med reduktion af jern i lermatrixen er en mulig forklaring. Afklaring heraf kan dog kræve modellering eller udførelse af forsøg.

Der er sulfat i hele reaktionszonen i FRKB4 kerne 3, hvor der ellers tilsyneladende er sket komplet omsætning af klorerede ethener til ethan. Det

forholdsvis lave ethan-niveau kunne muligvis også skyldes oxidation af ethan (eller ethen) med reduktion af sulfat.

8.2.3 Omsætning af donor

De målte koncentrationer for fede syrer er omregnet til porevandskoncentrationer og illustreret i figur 8.8. Format er generelt ikke detekteret.



Figur 8.8 resultater for Fede syrer for FRKB4 kerne 1 (øverst til venstre) med sandslire i 0 cm og kerne 3 (højre) med fraktersand i 0 cm samt FRKB5 kerne 4 (nederst) med fraktersand i 0 cm. Resultaterne er omregnet til porevandskoncentrationer for sammenligning med koncentrationer af fede syrer i grundvandet fra de nærmeste monitoringsboringer (angivet på de to linier nederst i figuren) før forsøget og til sidst (dvs. umiddelbart før kerneprøve-tagningen). Prøver i 0 cm er udtaget i sandslire eller fraktersand og repræsenterer således ikke læren. Den acetat værdi, som ligger udenfor grafen, formodes at skyldes en målefejl.

Laktat og propionat ligger og svinger omkring detektionsniveauet generelt med maksimalkoncentrationer lavere end laveste standard (enkelte højere laktatværdier formodes at være behæftet med fejl).

I FRKB4 kerne 1 ses let forhøjede koncentrationer af acetat i området 0-10 cm fra den misfarvede sandslire. I større afstand svarer niveauet til koncentrationer målt før injektion af donor. Dette er i overensstemmelse med inddiffusion af acetat i leren i en periode med nedbrydning af donor til acetat i sandsliren. Efterfølgende er sket uddiffusion af acetat til sandsliren, da acetat siden er omsat i sandsliren. Acetaten kan også være dannet i en reaktionszone i leren, men resultaterne for de klorerede ethener indikerer ikke tilstedeværelse af nogen væsentlig reaktionszone i denne kerne.

Acetatkoncentrationen i FRKB4 kerne 3 og FRKB5 kerne 4 svarer i størstedelen af prøverne til niveauet målt i grundvandet før injektionen af donor, om end acetat i grundvandet i frakturen i dag er under detektionsniveau.

Det lave niveau af acetat i den betydelige reaktionszone i FRKB4 kerne 3 indikerer, at acetat her i lighed med i frakturen (med grønt fraktursand) i dag er nedbrudt.

8.2.4 Spredning og vækst af bakterier

Resultaterne af analyser for indhold af *Dehalococcoides* i kernerne fra FRKB4 er givet i tabel 8.2.

Tabel 8.2. *Dehalococcoides* i Ierkerne fra FRKB1.

Afstand fra sandslire hhv. indslag af fraktursand (cm)	Beskrivelse	Antal prøver	<i>Dehalococcoides</i> (celler/g)
Kerne 1 med misfarvet sandslire			
0	Sand	1	$2,0 \cdot 10^4$
0,6	Lermatrix nær sandslire	1	$1,0 \cdot 10^3$
1,3-38,6	Lermatrix, centrale del	7	nd
Kerne 3 med indslag af grønt fraktursand			
0	Fraktursand	1	$5,5 \cdot 10^5$
1,1-5,7	Lermatrix nær fraktur	3	$3,9 \cdot 10^2$ - $6,1 \cdot 10^3$
9,1-17,0	Lermatrix, mellemste del	3	nd
22,6-34,0	Lermatrix, fjerneste del, hvor der fortsat optræder DCE, VC og ethen	3	$1,3 \cdot 10^3$ - $7,5 \cdot 10^3$

nd: under detektionsgrænsen på $2,2 \cdot 10^2$ kopier/g.

I lermatrix er i flere prøver konstateret et betydeligt indhold af specifikke nedbrydere.

I FRKB4 kerne 3 er konstateret betydeligt indhold af specifikke nedbrydere i hele kernen også fjernest fra indslaget af fraktursand, hvor der i data for klorerede ethener var indikationer på et begyndende diffusionsprofil. Det indikerer, at der er/har været aktivitet i hele kernens længde og dermed en

reaktionszone på mere end 30 cm. I den mellemste del af kernen var indholdet af *Dehalococcoides* under detektionsgrænsen.

I FRKB4 kerne 1 er de specifikke nedbrydere kun konstateret i sandsliren og i den nærmeste < 1 cm af lermatrix. Det er i overensstemmelse med at dataene for de klorerede ethener indikerede, at der kun var udviklet en ubetydelig eller begrænset reaktionszone i leren.

I kernen fra FRKB1 udtaget 5 måneder efter donorinjektionen var der vekslende høje indhold og ingen detektion af specifikke nedbrydere. Det er foreslået forklaret ved, at de specifikke nedbrydere muligvis er relateret til mikro-sprækker med kontakt til frakturen med grønt sand. I FRKB4 er en del af prøverne fra lermatricen udtaget i betydelig afstand fra indslaget af fraktursand. Det er muligt, at der er et mere eller mindre sammenhængende net af mikro-frakturer eller andre inhomogeniteter i moræner. Det kan se ud til, at det er muligt for de specifikke nedbrydere at sprede sig i lermatricen i moræner.

8.2.5 Tilbageholdelse ved sorption i moræner

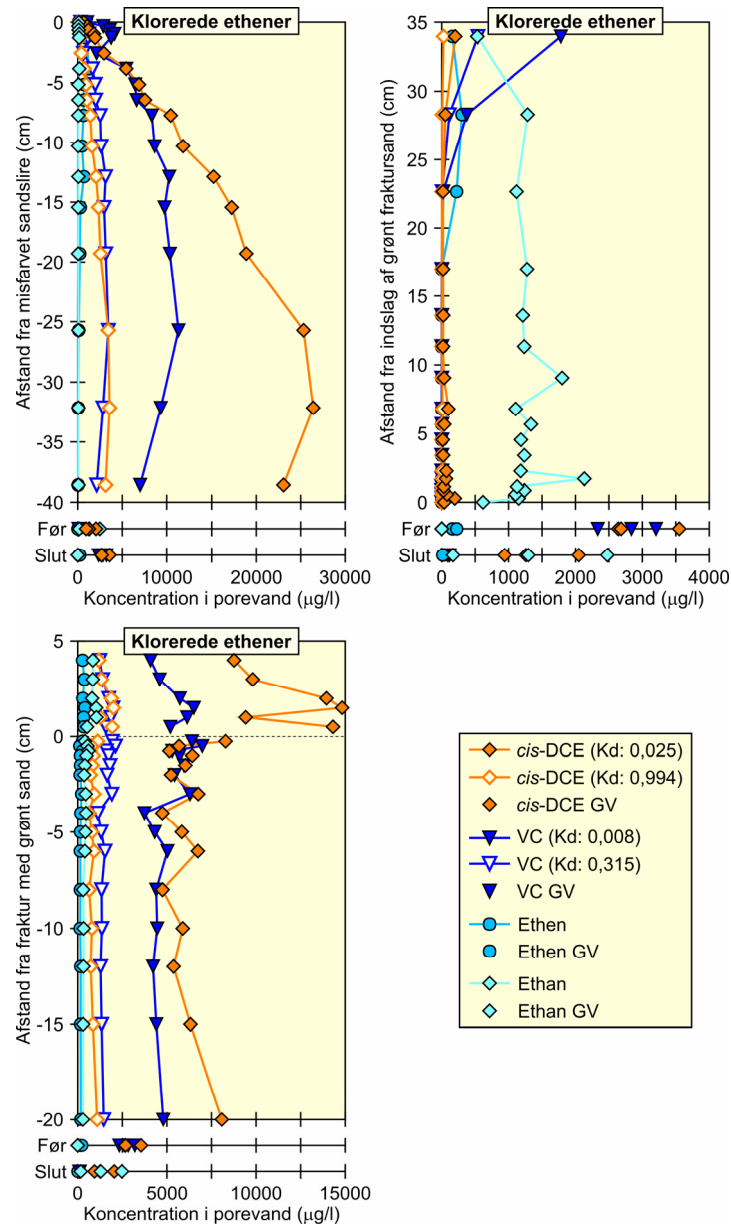
Porevandskoncentrationerne for cis-DCE og VC i FRKB4 kerne 1 og 3 samt FRKB5 kerne 4 beregnet ved brug af estimater af K_d baseret på teoretisk sammenhæng fra afsnit 8.1 og det målte indhold af organisk carbon er illustreret i figur 8.9 (fyldte symboler). Ethen er antaget ikke at adsorberes. Porevandskoncentrationer beregnet under antagelse af 40 gange større sorption men fortsat samme forhold mellem K_d for cis-DCE og VC som mellem K_{ow} for cis-DCE og VC, som gav bedste overensstemmelse for FRKB1 profilet i afsnit 8.1, er også illustreret i figur 8.9.

For FRKB4 kerne 1 opnås ligesom for FRKB1 god overensstemmelse mellem beregnede porevandskoncentrationer ved den høje sorption i den fjerneste ende af kernen og koncentrationerne af cis-DCE og VC i grundvandet før donortilsætningen. Nærmest sandsliren svarer de beregnede porevandskoncentrationer af VC rimeligt overens med det sidste sæt grundvandsdata, hvorimod porevandskoncentrationerne af cis-DCE er lavere end det sidste sæt grundvandsdata. Der er (jf. afsnit 7.1.3) sket et tilbageslag af cis-DCE (og VC) i grundvandet efter donor tilsyneladende er opbrugt i frakturen. Porevandskoncentrationerne af cis-DCE stemmer rimeligt overens med det ved tidligere prøvetagninger observerede lave indhold af cis-DCE i grundvandet.

For FRKB4 kerne 3, hvor der er sket omsætning af klorerede ethener i hele kernens længde, er de beregnede porevandskoncentrationer naturligvis generelt lavere end koncentrationerne målt i grundvandet før donortilsætningen. Nærmest indslaget af grønt fraktursand er de beregnede porevandskoncentrationer af DCE og VC (og ethen) lavere end de sidst målte koncentrationer i grundvandet men overensstemmende med tidligere observerede lavere koncentrationer i grundvandet.

For FRKB5 kerne 4, hvor der tilsyneladende ikke er sket nogen væsentlig nedbrydning af de klorerede ethener, stemmer de beregnede porevandskoncentrationer længst væk fra frakturen ikke så godt overens med koncentrationerne målt i grundvandet før tilsætning af donor. Hvorimod der er rimelig overensstemmelse mellem de beregnede koncentrationer nærmest frakturen og de sidst målte koncentrationer i grundvandet. Denne modstrid kan naturligvis skyldes rumlig variation i sorptionen til leren over længden af

kernen. Men det synes mere sandsynligt, at der er en rumlig variation i porevandskoncentrationer i lerens langs frakturen. Koncentrationerne i grundvandet før donortilsætning og efter fuldt tilbageslag (ved opbrugt donor) repræsenterer i givet fald middel-porevandskoncentration for de dele af lerens, som frakturen er i kontakt med, og ikke nødvendigvis det sted den enkelte kerne er udtaget.



Figur 8.9 Sammenligning af beregnede porevandskoncentrationer af cis-DCE, VC og ethen i lerkernerne FRKB4 kerne 1 (øverst til venstre) med sandslire i 0 cm og kerne 3 (højre) med frakturensand i 0 cm samt FRKB5 kerne 4 (nederst) med frakturensand i 0 cm for 2 forskellige sæt K_d -værdier med målte koncentrationer i grundvand fra frakturen (angivet på de 2 linier nederst i figuren) før tilsætningen af donor hhv. 18 måneder derefter (da kernerne blev udtaget).

Betydningen af den høje sorption er omtalt i afsnit 8.1.5.

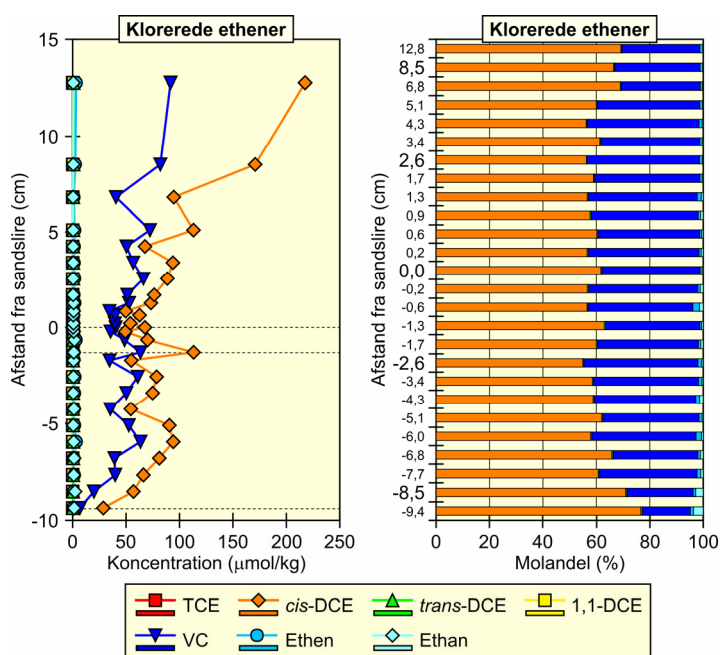
8.3 Resultater fra kerneprøver udtaget i sandslirefeltet (18 måneder efter injektion)

8.3.1 Klorerede stoffer

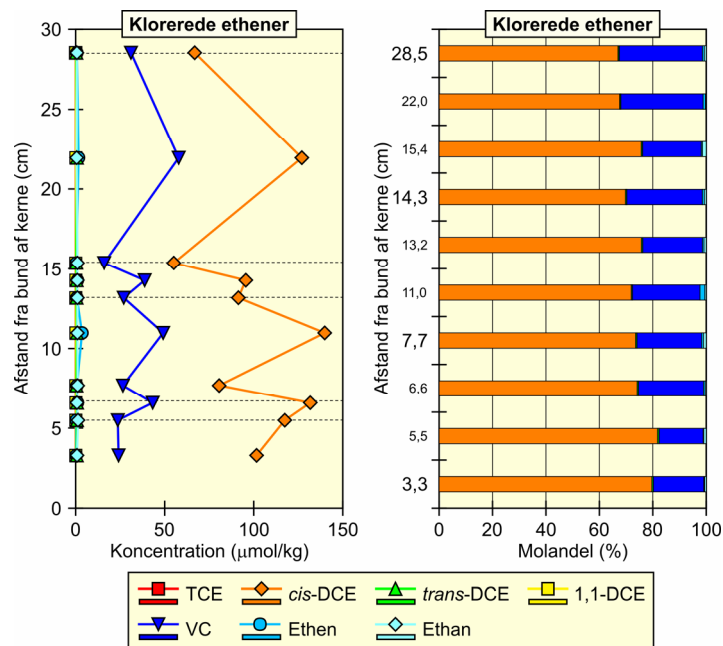
Der er foretaget delprøvetagning og analyse af 5 kerner fra sandslirefeltet. Der var ikke synlige tegn på donor eller på effekt af donor i kernerne i form af misfarvning eller sort "snask" (som observeret i frakturfeltet). Derfor er kun en kerne SS-KB7 kerne 11 prøvetaget med høj diskretisering omkring en sandslire. Fra de øvrige kerner er der udtaget prøve skiftevis fra sandslire og lermatrix (midt mellem 2 sandslirer) eller med større afstand hen gennem lermatrix (for kerner uden eller med meget få sandslirer) som en form for kontrolprøver. I det følgende er disse mht. illustrationer repræsenteret ved SS-KB6 kerne 8, i hvilken det største antal sandslirer er observeret.

Resultaterne for klorerede ethener i SS-KB 7 kerne 11 og SS-KB6 kerne 8 er illustreret i figur 8.10 hhv. 8.11.

TCE er detekteret i kernerne fra sandslirefeltet (i modsætning til frakturfeltet) om end i lave koncentrationer sammenholdt med nedbrydningsprodukterne. DCE og VC er de helt dominerende stoffer i sandslirefeltet og er konstateret i betydeligt højere koncentrationer i dette felt end i frakturfeltet.



Figur 8.10 Klorerede ethener i profiler fra SS-KB7 kerne 11 ved sandslirer (et til hver side hhv. op og ned for sandsliren). Der blev tillige truffet sandslirer i -1,3 og -9,4 cm, dvs. i alt 3 sandslirer. Stykket 0 til 8,9 cm er beskrevet som silt (ikke ler). Prøverne udtaget i 0, -1,3, og -9,4 cm bestod af sand og repræsenterer således ikke lermatrix.



Figur 8.11 Klorerede ethener i profiler fra SS-KB6 kerne 8. Der er taget prøver fra skiftevis sandslire og lermatrix mellem sandslirer. Prøverne udtaget i 5,5, 7,7, 13,2, 15,4 og 28,5 cm bestod af sand og repræsenterer således sandslirer, hvorimod de øvrige prøver repræsenterer lermatrix.

Der er en tendens til at koncentrationerne af DCE og VC er lavere i sandslirerne end i lermatrixen (ses tydeligst for SSKB6 kerne 8, figur 8.11). Det skal her bemærkes, at sandslirerne er så tynde, at prøver fra sandslirerne indeholder både sand og ler. Der er imidlertid ikke tegn på større dekloreringsgrad i sandslirerne snarere det modsatte. De højere koncentrationer i lermatrix end i sand kan meget vel være relateret til den større sorption i ler end i sand, således at koncentrationerne i porevand i ler og sand er ensartede.

Der er konstateret indhold af ethen og ethan i kernerne fra sandslirefeltet om end i forholdsvis lave koncentrationer. Med meget god vilje kunne det se ud til at ethan udgør en lidt større andel af stofferne i sandslirer end i lermatrix, men ethans andel er generelt $< 1\%$.

Overordnet set er der ikke konstateret nogen klare tegn på nedbrydning af klorerede ethener i lerkernerne fra sandslirefeltet.

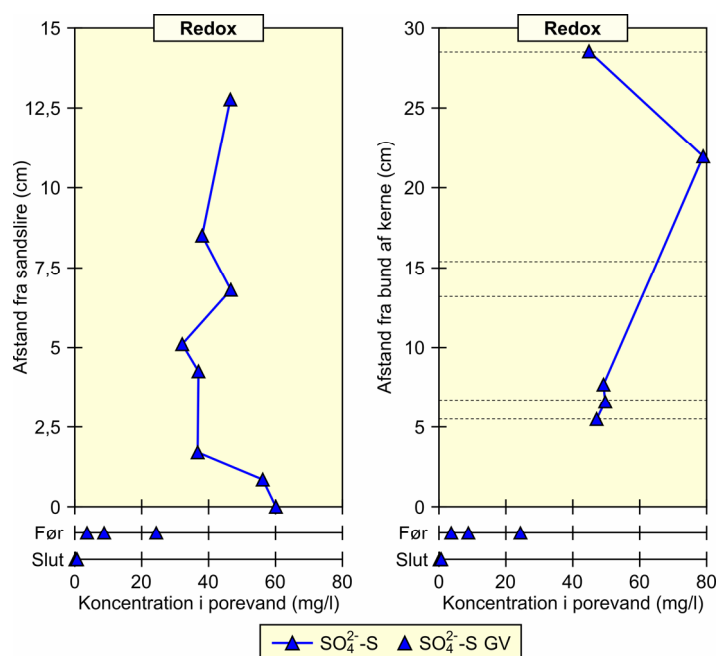
8.3.2 Bromid og redoxparametre

Der er generelt ikke detekteret bromid eller nitrat i kernerne (enkeltstående detektioner formodes at være falsk positive). Det er i overensstemmelse med resultaterne af monitorering på grundvand.

Der er derimod konstateret betydelige indhold af sulfat i samtlige analyserede kerneprøver. Koncentrationerne af sulfat er generelt højere i sandslirefeltet end i frakturfeltet. Sulfatindholdet er illustreret for SS-KB7 kerne 11 (kun prøvetaget for anioner over sandsliren ved 0 cm) og SS-KB6 kerne 8 i figur 8.12.

Koncentrationerne af sulfat i porevand i lerkernerne er generelt højere end koncentrationerne målt i grundvand i prøver fra filtre i sandslirefeltet. I de nærmeste filtre er der i monitoringsperioden sket et fald i sulfatkoncentra-

tioner til under/nær detektionsniveau. Men der er ikke nogen entydig tendens til lavere sulfatkoncentrationer i porevand i sandslirer end i lermatrix i kernerne. I frakturfeltet, hvor der er observeret komplet omsætning af sulfat i frakturen gennem en længere periode, blev imidlertid heller ikke konstateret lavere sulfatkoncentrationer i lermatrixen i kontakt med frakturen. Det er endnu ikke afklaret, hvad der er årsag hertil.



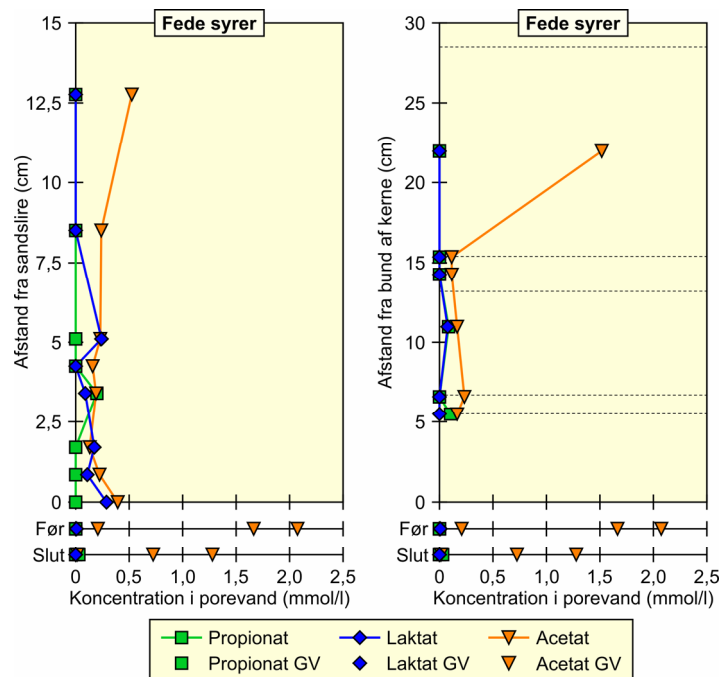
Figur 8.12 Sulfatindhold i SS-KB7 kerne 11 (til venstre) og SS-KB6 kerne 8 (til højre). Koncentrationerne er omregnet til porevandskoncentrationer for sammenligning med koncentrationer målt i grundvand fra de nærmeste fil tre.

8.3.3 Omsætning af donor

Indholdet af fede syrer i lerkernerne fra sandslirefeltet er generelt lave. Format er generelt lavere/på niveau med blindværdier (enkelte høje værdier formodes at være falsk positive), og laktat og propionat ligger typisk og svinger omkring detektionsniveau, mens acetat er lidt højere. Resultaterne for laktat, propionat og acetat er illustreret for SS-KB7 kerne 11 og SS-KB6 kerne 8 i figur 8.13.

Acetatkoncentrationerne i porevand i kernerne ligger typisk indenfor intervallet for koncentrationer målt i grundvandet i feltet både før injektion af donor og umiddelbart før udtagelsen af kernerne (slut).

Detektion af laktat burde være et klart tegn på tilstedeværelse af donor. Der er imidlertid ikke detekteret laktat i grundvandsprøverne og niveauet i kerneprøverne ligger omkring detektionsniveau.



Figur 8.13 Indhold af fede syrer i SS-KB7 kerne 11 (til venstre) og SS-KB6 kerne 8 (til højre). Koncentrationerne er omregnet til porevandskoncentrationer for sammenligning med koncentrationer målt i grundvand fra de nærmeste fil tre.

8.3.4 Spredning og vækst af bakterier

Der er foretaget analyser for *Dehalococcoides* i prøver fra SS-KB6 kerne 8 repræsenterende sandslirer og lermatrix i sandslirefeltet. Resultaterne er sammenfattet i tabel 8.3.

Tabel 8.3 *Dehalococcoides* i lerkerne fra FRKB6 kerne 8.

Afstand fra bund af kerne (cm)	Beskrivelse	Antal prøver	<i>Dehalococcoides</i> (kopier/g)
5,5 og 7,7	Sandslirer	2	nd
13,2, 15,4 og 28,5	Sandslirer	3	$8,0 \cdot 10^2$ - $8,0 \cdot 10^5$
3,3, 6,6, 11,0, 14,3 og 22,0	Lermatrix	5	$2,2 \cdot 10^3$ - $1,8 \cdot 10^5$

nd: under detektionsgrænsen på $2,2 \cdot 10^2$ kopier/g.

Der er konstateret indhold af specifikke nedbrydere i både sandslirer og lermatrix. I den nedre del af kernen er antallet lavere i sandslirer end lermatrix og under detektionsgrænsen for de 2 nederste sandslirer. I den øvre del af kernen er antallet generelt højere, og her er det ligeså højt i sandslirer som i lermatrix.

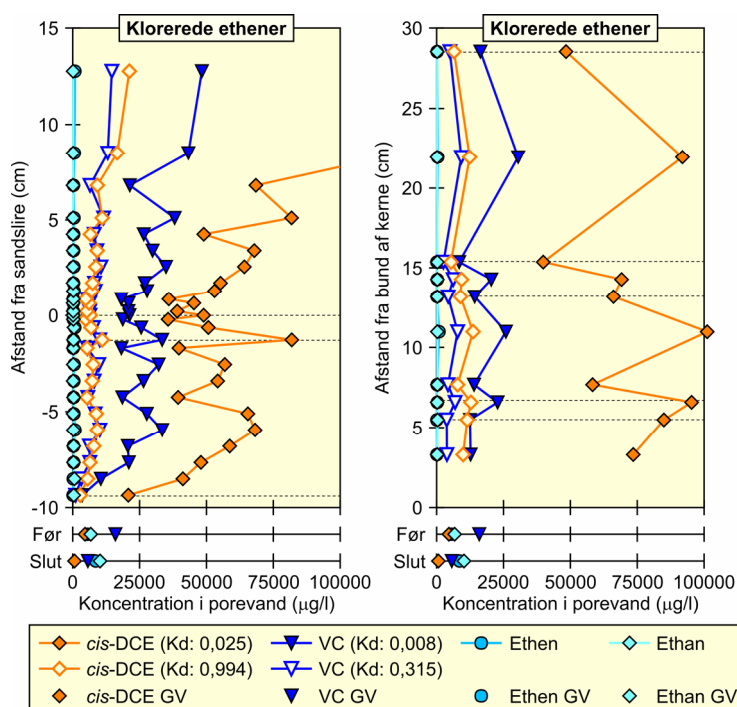
Overraskende er der konstateret et betydeligt antal specifikke nedbrydere i lermatrix i nogen afstand fra sandslirer, selvom der ikke er observeret overbevisende tegn på reduktiv deklorering af de klorerede ethener i hverken sandslirer eller lermatrix i dette felt.

I den øvre del af kernen fra sandslirefeltet er antallet af specifikke nedbrydere større end antallet observeret i kerner fra frakturefeltet med betydelig omsætning af klorerede ethener.

Kombinationen af meget tynde sandslirer og meget høje koncentrationer af klorerede ethener kan muligvis skjule en ikke ubetydelig omsætning af klorerede ethener, men det er vanskeligt at foretage en kvantitativ vurdering heraf.

8.3.5 Tilbageholdelse ved sorption i moræner

Porevandskoncentrationerne for cis-DCE og VC i SS-KB7 kerne 11 og SS-KB6 kerne 8 beregnet ved brug af estimater af K_d baseret på teoretisk sammenhæng fra afsnit 7.1 og det målte indhold af organisk carbon er illustreret i figur 8.14 (fyldte symboler). Ethen er antaget ikke at adsorberes. Porevandskoncentrationer beregnet under antagelse af 40 gange større sorption men fortsat samme forhold mellem K_d for cis-DCE og VC som mellem K_{ow} for cis-DCE og VC, som gav bedste overensstemmelse for FRKB1 profilet i afsnit 7.1, er også illustreret i figur 8.14.



Figur 8.14 Sammenligning af beregnede porevandskoncentrationer af cis-DCE, VC og ethen i lerkernerne SS-KB7 kerne 11 (til venstre) med sandslire bl.a. i 0 cm og SS-KB6 kerne 8 (til venstre) med prøver fra skiftevis sandslire og lermatrix for 2 forskellige K_d -værdier med målte koncentrationer i grundvand fra nærmeste filter i tilsvarende dybde før tilsætningen af donor hhv. 18 måneder derefter (da kernerne blev udtaget).

Der er meget stor rumlig variation i koncentrationerne af klorerede ethener i sandslirefeltet, specielt aftager koncentrationsniveauet meget med dybden. Det er derfor valgt alene at sammenligne de beregnede porevandskoncentrationer med data for grundvand fra det nærmeste filter i omtrent samme dybde.

De beregnede værdier med anvendelse af de høje sorptionskoefficienter, som passede bedst i frakturfeltet, passer også her langt bedre med grundvandsdata end det oprindelige estimat. På forholdet mellem cis-DCE og VC i hhv. porevand i leren og grundvand fra filtret kunne det endda se ud til at sorptionen i sandslirefeltet er endnu større, men der er også i forholdet mellem stofferne stor rumlig variation i feltet. Hvis nedbrydningen af de klorerede ethener alene sker i vandfasen, kan den betydelige andel af sorberede stoffer muligvis være medvirkende til, at effekten af nedbrydning på koncentrationerne i lermatrix er begrænset.

8.4 Opsummering på resultater fra kerneprøvetagning

I dette afsnit er resultaterne fra kerneprøvetagningen i frakturfeltet og sandslirefeltet opsummeret med reference til formålene med prøvetagningen listet i starten af afsnit 6.

Frakturfeltet

Resultater fra kernerne fra frakturfeltet er sammenfattet i tabel 8.4.

I grundvandet fra frakturfeltet observeredes komplet nedbrydning af DCE og VC til ethen på ca. 5 måneder og derefter videre nedbrydning til ethan. I kernen FRKB1 med indslag af grønt fraktursand udtaget 5 måneder og en kerne FRKB4-3 med indslag af grønt fraktursand udtaget 18 måneder efter injektionen af donor er observeret en betydelig effekt af den stimulerede nedbrydning på indholdet af DCE og VC samt i sidstnævnte tilfælde af ethan i matrix. Også ved en sandslire med misfarvning og gråsort "snask" i kerne FRKB4-1 fra frakturfeltet udtaget 18 måneder efter donorinjektionen er set effekt af nedbrydningen på koncentrationerne af DCE og VC i lermatrix. I FRKB1 og FRKB4-1 er ligeledes set en effekt af nedbrydningen af donor i form af stigning i acetatkoncentrationen i kernerne.

Ved en grøn sandstrib i toppen af lerkernerne FRKB1 udtaget efter 5 måneder og i kerne FRKB5-4 med indslag af fraktursand udtaget efter 18 måneder, var der derimod ikke tegn på, at der var stimuleret en nedbrydning af klorerede ethener, eller at der var sket nogen omsætning af donor. Dette viser, at donor ikke er blevet fordelt i hele (alle forgreninger af) den etablerede fraktur.

Der er konstateret tilstedeværelse af specifikke nedbrydere i lermatrix i kernerne fra frakturfeltet. Der blev konstateret specifikke nedbrydere såvel i den del af kernen FRKB1 udtaget efter 5 måneder, hvor der ikke var tegn på stimuleret nedbrydning, som i kernerne FRKB1, FRKB4-1 og FRKB4-3, hvor der observeredes nedbrydning af klorerede ethener.

I kerne FRKB1 med indslag af grønt fraktursand udtaget 5 måneder og kerne FRKB4-3 med indslag af grønt fraktursand udtaget 18 måneder efter injektionen af donor blev observeret en zone i selve lermatricen med nedbrydning af DCE og VC samt i FRKB4-3 dannelse af ethen og ethan. I førstnævnte bestyrkedes vurderingen af en reaktionszone af en ophobning af acetat i lermatrix i denne zone. Forholdsvis flade diffusionsprofiler hen mod disse zoner indikerer muligvis, at der også i lermatrix i området med aftagende koncentrationer foregår nedbrydning. Den betydeligt større reaktionszone i kerne FRKB4-3 udtaget efter 18 måneder end kerne FRKB1 udtaget efter 5 måneder samt den tilsyneladende nedbrydning også i området med aftagende koncentrationer af klorerede ethener indikerer, at reaktionszonen i lermatricen vokser, efterhånden som de klorerede ethener nedbrydes.

Tabel 8.4: Sammenfatning af resultater fra kerner fra frakturefeltet.

Felt-Boring-Kerne, udtaget	Fraktur m.v.	Observationer vedr.: Reduktiv dechlorering Donor Sulfat Specifikke nedbrydere
FRKB1, 5 mdr.	Fraktursand i bund	Zone(2-3 cm) med nedbrydning af cis-DCE og VC i lermatrix, samt lavere koncentrationer af cis-DCE og VC længere ind i matrix. Ikke detekteret ethen eller ethan. Øget acetatkoncentration i zonen med nedbrydning som følge af omsætning af donor Sulfat tilstede (uændret) Dehalococcoides tilstede i zone med nedbrydning og yderligere et stykke ind i matrix
	Fraktursand nær top	Ingen reduktiv dechlorering Ingen tegn på donor Ingen tegn på påvirkning Dehalococcoides tilstede nær fraktur
FRKB4-3, 18 mdr.	Fraktursand	Zone (20-30 cm) med komplet nedbrydning af cis-DCE og VC til ethen og ethan Acetat som før forsøg Sulfat muligvis forøget nær fraktur Dehalococcoides tilstede nær fraktur og længst fra fraktur, hvor DCE og VC fortsat tilstede
FRKB4-1, 18 mdr.	Gråsort sandslire	Effekt af nedbrydning i sandslire ses i form af lavere koncentrationer af cis-DCE og Vc i matrix Øget acetatkoncentration i matrix fra omsætning af donor Sulfat muligvis forøget Dehalococcoides tilstede nær sandslire
FRKB5-4, 18 mdr.	Fraktursand	Ingen reduktiv dechlorering Ingen tegn på donor Ingen tegn på påvirkning Ikke analyseret

Ved monitoringen på grundvand fra frakturefeltet observeredes ændring i redoxforholdene i form af stigende koncentration af opløst jern og aftagende koncentration af sulfat samt dannelse af metan som følge af reduktion forårsaget af nedbrydningen af donor (afsnit 7). I kernerne var det forventet, at dette ville lede til aftagende koncentrationer af sulfat i lermatrix i kontakt med frakturen og en ændring af specieringen af jern(II)/jern(III). Der er imidlertid ikke observeret aftagende koncentrationer af sulfat i lermatrix, tværtimod. Årsagen er endnu uafklaret. Der er ikke analyseret for specieringen af jern i kernerne.

Det var forudset, at begrænsning i udbredelsen af specifikke nedbrydere til sprækker/sandslirer og/eller forbrug af donor til reduktion af jern og sulfat i lermatrix ville være begrænsende for en sådan udvikling af en reaktionszone. Der er imidlertid konstateret et betydeligt antal specifikke nedbrydere i lermatrix og nedbrydningen af DCE og VC foregår tilsyneladende uanset tilstedeværelsen af sulfat. Tilstedeværelsen af sulfat er således tilsyneladende

ikke en begrænsende faktor for stimulering af reduktiv dechlorering i leren. Betydningen af reduktion af jern i lermatrix er ikke nærmere belyst.

Observationerne fra kernerne fra frakturfeltet viser meget gunstigere forhold for stimuleret reduktiv dechlorering i moræner end forudset, og således at diffusionsbegrænsningen er af mindre betydning end forventet.

Data materialet er dog endnu meget spinkelt. Således er vurderingen af udbredelsen af reaktionszonen overvejende baseret på en enkelt kerne FRKB4-3 fra frakturfeltet. Det vides, at frakturen har en meget smal horisontal udbredelse og formodentlig en vis vertikal udbredelse. Det kan således ikke udelukkes, at der parallelt med kernen (FRKB4-3) løber en fraktur i kortere afstand fra kernen end tykkelsen af reaktionszonen.

Sandslirefeltet

I sandslirefeltet er konstateret reduktion af jern og sulfat ved grundvandsmoniteringen, men med en væsentlig langsommere udvikling end i frakturfeltet (afsnit 7). Der er derimod ikke observeret nogen effekt på sulfat i lermatrix, men det sås heller ikke i frakturfeltet.

Der er ikke observeret nogen betydelig udvikling mht. nedbrydning af klorerede ethener i grundvandet ved moniteringen i sandslirefeltet (afsnit 7). Der er heller ikke set nogen betydelig udvikling i lermatrix.

Der er konstateret et betydeligt antal specifikke nedbrydere i såvel lermatrix som sandslirer i sandslirefeltet. Der er også konstateret indhold af ethen og ethan i lermatrix i sandslirefeltet, men der er ingen tendens til, at det er relateret til sandslirerne. Specifikke nedbrydere og nedbrydningsprodukterne ethen og ethan kunne dog tyde på, at der alligevel sker nogen nedbrydning.

Koncentrationsniveauet af klorerede ethener i sandslirefeltet er meget højt, hvilket kan gøre det vanskeligt at se effekten af nedbrydning. Resultater fra felterne indikerer, at der er en meget stor sorption af de klorerede ethener i lermatrix. Hvis nedbrydningen alene sker i vandfasen, kan den høje sorption muligvis være medvirkende til den begrænsede effekt af nedbrydning på koncentrationerne i lermatrix og grundvand.

Sorptionen er af betydning for vurderingen af donorbehovet til reduktion af de klorerede ethener, men da donorbehovet til reduktion af redoxforhold ofte er dominerende har det begrænset samlet betydning. Sulfatresultaterne fra lerkernerne indikerer imidlertid, at det muligvis ikke er nødvendigt at reducere sulfat for at opnå nedbrydning af de klorerede ethener. Behovet for reduktion af jern i den faste fase er ikke belyst. Der bør ved beregning af donorbehov i moræner tages højde for den høje sorption.

Resultaterne fra sandslirefeltet viser at spredningen af donor ikke er sket som forventet. Det kan ikke afvises, at donoren er spredt vertikalt op i det overliggende fyld eller horisontalt i det øvre sekundære magasin bort fra monitoringsboringerne.

9 Overordnet vurdering af afværgemuligheder

Lokaliteten ligger i område med særlige drikkevandsbetydning og indenfor indvindingsopland til Tarup Vandværk og det anbefales derfor at gøre noget ved forureningen (Fyns Amt 2003). I Fyns Amt (2003) blev det vurderet, at forureningen på Rugårdsvej 234 udgør en risiko mod grundvandsressourcen i området og evt. også mod Tarup Vandværk. Risikoen mod Tarup Vandværk vurderes dog som meget lille, idet der er påvist gode nedbrydningsforhold i grundvandet. Der er ligeledes ikke fundet nogen forurening i det primære magasin mellem den forurenede lokalitet og Tarup vandværk.

På basis af de gennemførte undersøgelser gives der i det følgende vores vurdering af mulighederne for oprensning af kildeområdet (ler) med stimuleret reduktiv deklorering. Beskrivelsen har form og detaljeringsniveau som et afværgeprogram.

Øvrige metoder til oprensning (fx afgravning, termiske metoder og kemisk oxidation) er beskrevet i Fyns Amt, 2003 - og vurderes ikke nærmere i denne rapport.

9.1 Vurdering af stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknik i leren

For at oprense forureningen i leren skal følgende elementer bringes i kontakt med hinanden:

- forureningen (klorerede ethener)
- donor og bakterier der er stand til at fermentere donoren under dannelse af hydrogen
- specifikke nedbrydere der er i stand til at nedbryde de klорerede ethener til ethen og ethan

Resultaterne fra oprensningen i det mellemste sekundære magasin (Jørgensen et al, 2006b) og fra frakturfeltet (se kapitel 7.1) viser, at det er muligt at nedbryde de klорerede opløsningsmidler fuldstændigt til ethen og ethan indenfor en relativ kort tidsperiode (måneder), når først der er opnået kontakt som beskrevet ovenfor.

Resultaterne fra kerneprøverne i kapitel 8 viser desuden, at der også sker nedbrydning af klорerede opløsningsmidler inde i selve lermatrix, idet der findes specifikke nedbrydere og fermenteringsprodukter fra donor i lermatrix. Der er således mere gunstige forhold for SRD i moræneler end umiddelbart forudsat.

Da hovedparten af forureningsmassen findes i selve lermatrix vil diffusionsprocesser være styrende for oprensningen. Tid for oprensning vil

afhænge af afstanden mellem sprækker/sandstriber. Det helt centrale i en oprensning er derfor at få en donor spredt i hele indsatsområdet.

Resultaterne fra fraktureringsforsøget viste at det var muligt at forøge permeabiliteten mindst 2 m fra fraktureringsboringen. Den nederste sprække i den hårde moræneler havde den mest homogene udbredelse. Den øverste sprække fulgte sandsynligvis mere naturlige sprækker i moræneleren. Udbredelsen af sprækker var ikke homogene eller cirkulære som forventet, idet der ikke blev observeret sprækker i sydlig retning.

Erfaringer fra det meget vellykkede forsøg med hydraulisk frakturering i Polen, med samme boreentreprenør som udført sprækkerne på Rugårdsvej viste (etablering af ca. 35 sprækker), at det er muligt at etablere homogene sprækker i moræneler en afstand på op til 5 m fra fraktureringsboringen (Nilsson, 2007). Det bemærkes, at forsøgene i Polen er lavet efter fraktureringen på Rugårdvej - hvorfor metoden er yderligere udviklet i forhold til de etablerede sprækker i 2005 på Rugårdsvej.

På Rugårdsvej vurderer vi, at hydraulisk frakturering vil være mest relevant i den hårde moræneler (lag 2 d og måske lag 2c) og sandsynligvis også i den underliggende smeltevandsler. Der er dog ikke lavet fraktureringsforsøg i smeltevandsleren.

Metoden vurderes mindre egnet i den øverste del af moræneleren (lag 2a og 2b) og tæt på det tidligere udgravningsområde. Her vil det være meget vanskeligt at få fordelt donor med hydraulisk frakturering, idet frakturerne vil skyde op i fyldlaget eller ind i det tidligere oprensningsområde som er fyldt med sand.

Injektion af donor med filtersatte boringer og spredning gennem naturlige sandstriber viste ligeledes ikke en helt så god spredning som ønsket. Resultaterne er dog ikke helt entydige, idet redoxforholdene blev ændret i de fleste filtre, så der har været en vis effekt. I marts 2007 er der tilsat 500 l donor i det øverste injektionsfilter. Fornyet prøvetagning i 2007 kan belyse, om der er sket en forøget spredning af donor.

Hvis injektionen var sket i flere boringer, ville der sandsynligvis være sket en bedre spredning. Injektionsforsøg i leren viste således (afsnit 2.3), at det var muligt at tilsætte donor til leren. Det vurderes dog, at spredningen vil være helt afhængig af udbredelsen af de naturlige sandslirer.

Samlet set vurderer vi, at den største udfordring for oprensning i leren, er at få få spredt donor i hele indsatsområdet og dermed opnå en fuldstændig oprensning.

Derimod mener vi, at der er gode muligheder for at lave en delvis oprensning af forureningen i leren, med relativt få omkostninger og over en længere tidsperiode (ca. 10 år). Pilotforsøget viste således, at der sker diffusion af fermenteringsprodukter fra donor ind i leren, og at der findes specifikke nedbrydere inde i lermatrix, som nedbryder de klorerede opløsningsmidler.

En delvis oprensning vurderes acceptabelt, idet resultaterne fra oprensningen i det mellemste sekundære magasin viser, at forureningsspredningen er under kontrol. Der sker således ikke nogen uhensigtsmæssig spredning af forurening ud fra det forurenede område. Nedsivningen fra kildeområdet i leren vil dog ske i årtier fremover, så afskæringen i det mellemste sekundære magasin skal

fortsætte i lige så lang tid. Det vil derfor stadig være relevant med en oprensningsindsats i leren for at reducere oprensningstiden.

Forventningerne, baseret på diffusionsberegningerne i afsnit 6, viser at det ville være nødvendigt at opnå en afstand mellem sprækker/sandslirer med behandling på under 30 cm for at opnå betydelig reduktion af koncentrationerne i matrix indenfor en 10-årig periode. Den reelt væsentligt højere sorption end forudset ved beregningerne, ville betinge endnu mindre afstand. Forsøgene har dog vist et mere positivt billede af mulighederne for stimulering af nedbrydning i moræneler. Resultaterne fra kerneprøvetagningen i frakturfeltet viser således, at der sker en omsætning i en reaktionszone i lermatrixen og indikerer, at denne zone kan øges med tiden. Allerede efter 5 og 18 måneder sås en betydelig nedbrydning af DCE og VC i lermatrix i kontakt med frakturen med donor. Disse resultater giver berettiget håb om, at behandling i sprækker/sandlinser med 30-50 cm's afstand (måske mere, hvis reaktionszone fortsat øges) kan give en betydelig reduktion af koncentrationerne i matrix over en ca. 10-årig periode.

Udfordringerne er at få donor spredt i aflejringer og at holde gang i systemet i denne periode.

9.2 Indsatsområde

Indsatsområdet fremgår af figur 9.1 med opdeling i 3 områder. Figur 9.2 viser geologisk tværsnit ved kildeområdet med angivelse af område 1.

De 3 delområder er de samme, som er beskrevet i det tidligere afværgeprogram i Fyns Amt (2003). På baggrund af de nye undersøgelser i 2004 - 2007 er område 1 vurderet til et område på ca. 130 m². Den samlede forureningsmasse er vurderet til at være lidt større end tidligere.

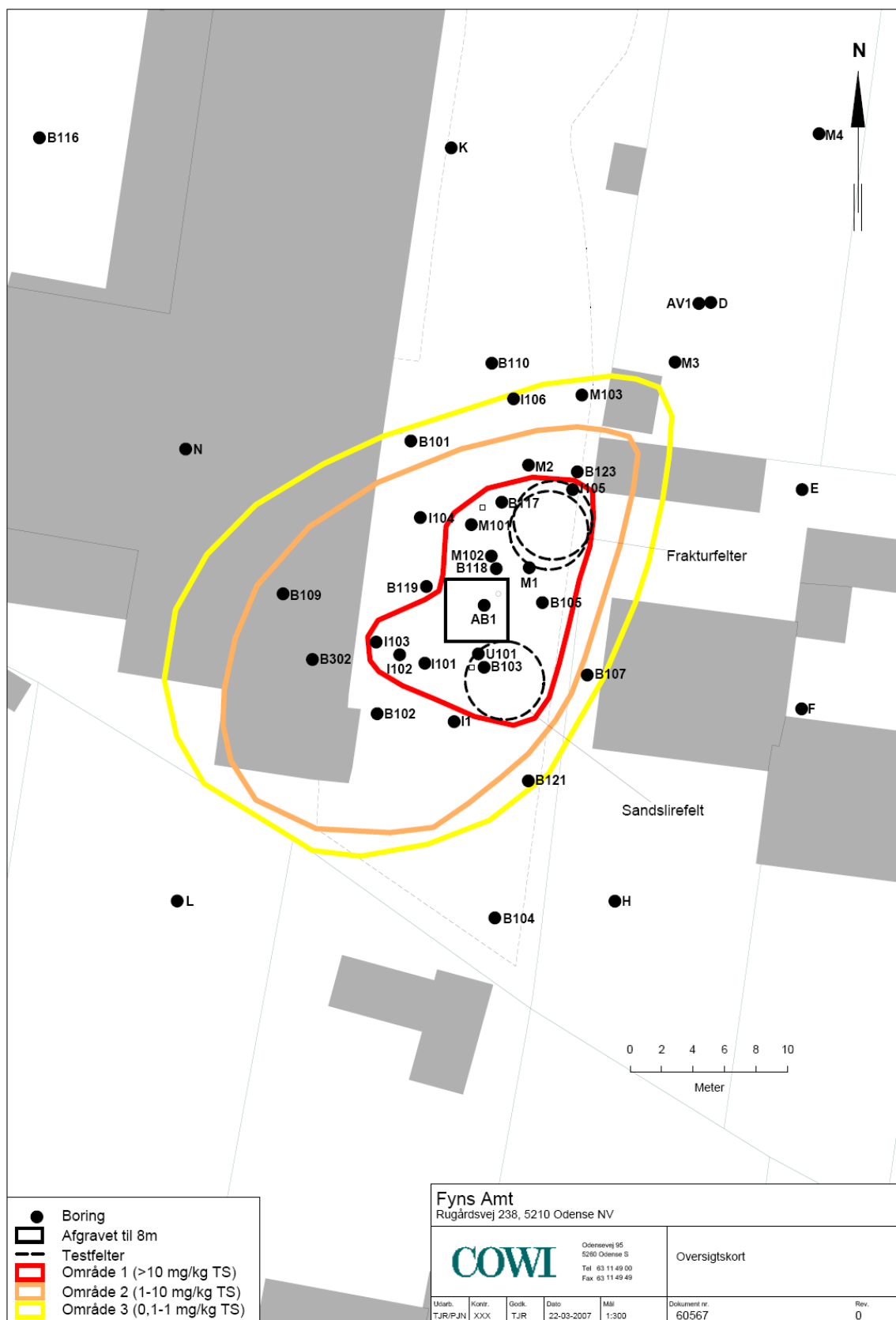
I delområde 3 ligger forureningen meget dybt, der er meget store jordmængder (næsten 5.000 tons jord), og forureningsmassen er forholdsvis lille (beregnet til 2-4 kg). Det vurderes derfor ikke ud fra en miljømæssig og økonomisk synsvinkel realistisk at oprense område 3. Område 3 er derfor ikke omfattet af afværgeprogrammet.

Den væsentligste nedsivning til det mellemste sekundære magasin sker i delområde 1 (mindst faktor 10 større end delområde 2). I oprensningsforslaget gennemføres derfor en mere intensiv indsats i område 1 end i område 2.

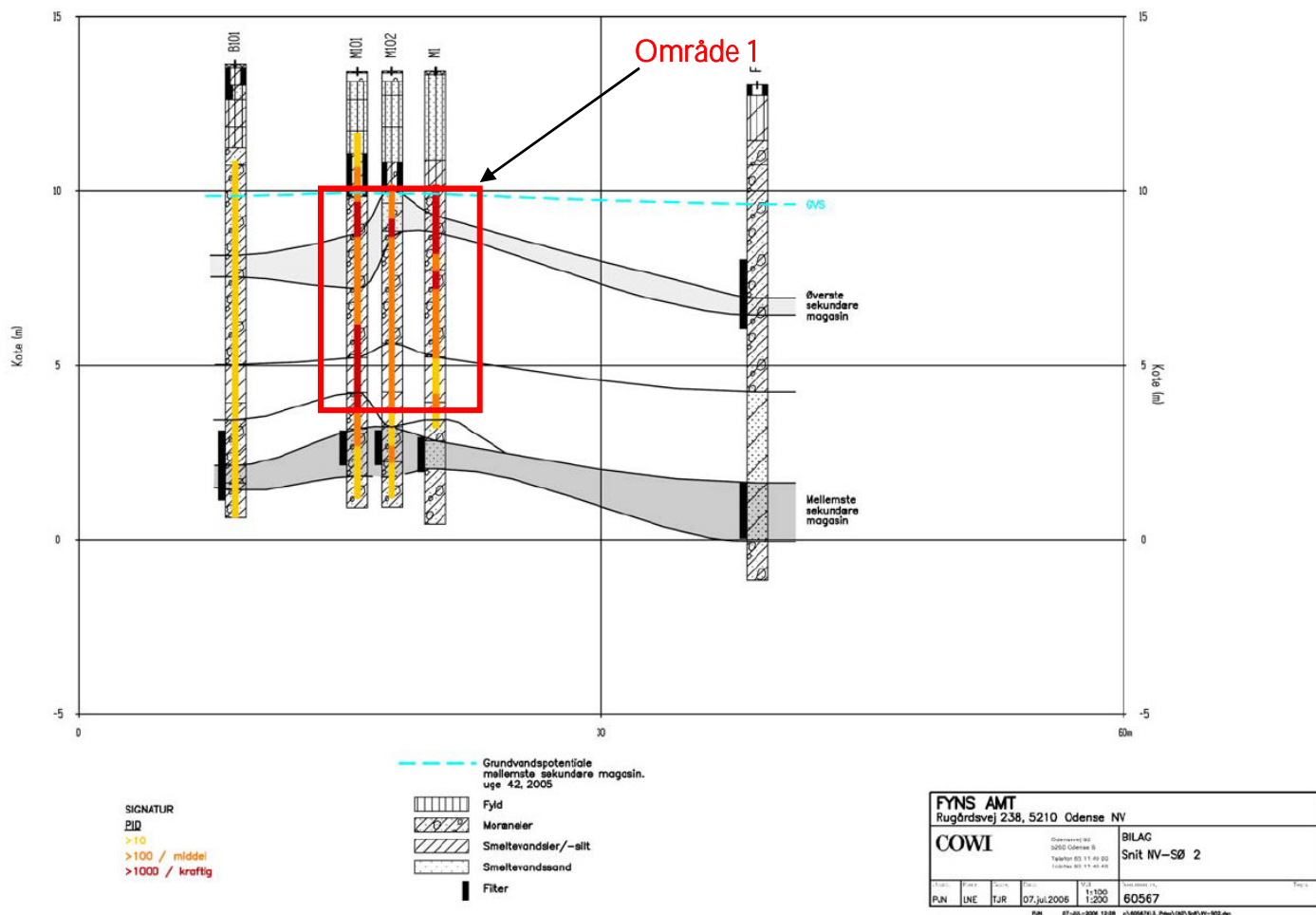
Tabel 9.1. Overslag over jordmængder og forureningsmasse i de 3 delområder

Område	Forureningsniveau (mg/kg TS) ¹⁾	Typisk dybdeinterval (m u.t.)	Areal (m ²)	Jordmængde (tons)	Forureningsmængde (kg)
Område 1	10-100	3,5-10	130*	1.200	>75 *
Område 2	1-10	3-12	330	4.000	ca. 20
Område 3	0,1-1	2,5-15	210	5.000	2-4
Samlet			ca. 700	ca. 10.000	ca. 100

*: sandgate omkring AB1 er fratrasket (ca. 16 m²)



Figur 9.1 Oversigtskort med områdeinddeling



Figur 9.2 Eksempel på tværsnit ved hotspotområde

9.3 Tilførsel smetoder

Tilførsel af donor kan ske overordnet ved de metoder, som er beskrevet i tabel 9.2. I tabellen er der en kort beskrivelse af metoderne samt en vurdering af fordele og ulemper. Det skal bemærkes, at vurderingen af frakturering er baseret på meget få konkrete erfaringer med metoderne. Vurderingen af direkte injektion er baseret på dels udenlandske erfaringer og enkelte danske erfaringer.

Det vurderes samlet, at uanset hvilken metode der anvendes, vil det ikke være muligt med en fuldstændig fordeling af donor i leret ved injektionen. Oprensningen må derfor bero på dels tilbagediffusion ud af lermatrix og dels inddiffusion af fermenteringsprodukter fra donor i lermatrix - hvilket vil være tidskrævende. Det er netop her at fraktureringsmetoderne har deres potentiale, hvis de kan gennemføres efter hensigten.

I dybder ned til 6-7 m (lag 2,a, 2b og til dels 2c) vurderes det muligt at injicere donor med filterboringer eller direct push teknik, da der her findes vekslende lag af tynde sandstriber. Det er også i dette lag den største forureningsmasse findes. Den underliggende moræneler er tør og fast og her

er det meget vanskeligt at få tilført donor med traditionelle filterboringer, men forureningsmassen er også mindre her.

I den "tørre" moræneler kan frakturering være relevant (og også i det underliggende smeltevandsler/silt).

I de øverste 6-7 m foreslår vi, at tilførsel af donor som udgangspunkt sker gennem injektionsgate og filterboringer/direct push metode. I større dybder (i den tørre moræneler og i smeltevandsleren) kan der evt. anvendes frakturering.

Tabel 9.2 Beskrivelse af tilsætningsmetoder

Metode	Beskrivelse	Fordele	Ulemper
1. Traditionelle filterboringer	Tilsætning af donor gennem filtersatte boringer med én eller flere filtre. Boringer afproppes med cemenstabiliseret bentonit	<ul style="list-style-type: none"> - Kendt og relativ billig teknologi - boringer kan anvendes til gentagne injektioner såfremt de rengøres/rences - filtersætning kan afpasses de geologiske/forureningsmæssige forhold og kan udføres i flere niveauer 	<ul style="list-style-type: none"> - kun tilsætning i mere permeable aflejringer (sandstriber, naturlige sprækker) - vanskelig at få donor ind i matrix, da der kan være stor afstand mellem naturlige sprækker
2. Direct push udstyr fx geoprobe	Tilsætning af donor med fx geoprobe gennem højt tryk. Der nedbores til den ønskede dybde, og der tilsættes donor i det ønskede område	<ul style="list-style-type: none"> - der kan etablere mange boringer på kort tid - der kan anvendes højt tryk - stor fleksibilitet, idet man kan injicere nye steder ved gentagne injektioner - arealet kan anvendes normalt uden hensyntagen til et større antal boringer på området mellem behandlingerne. 	<ul style="list-style-type: none"> - spredning vil primært ske i mere permeable aflejringer (sandstriber, naturlige sprækker) - ikke permanente filtre. Ny injektion kræver nye boringer - injektion kan ikke specifikt tilpasse de geologiske forhold
3. Hydraulisk frakturering	Etablering af sprækker som fyldes med sand ved hydraulisk frakturering. Donor tilsættes gennem permanent filtersat boring jf. pilotforsøget på lokaliteten	<ul style="list-style-type: none"> - dannelse af nye sprækker kan forøge spredning af donor og hermed forbedre diffusion ind i lermatrix - boringer kan anvendes til gentagne injektioner 	<ul style="list-style-type: none"> - relativt dyrt - teknologi ikke "moden" i Danmark - vanskeligt at etablere homogene sprækker - eksisterende boringer skal lukkes med beton
4. Pneumatisk frakturering	Etablering af sprækker ved pneumatisk frakturering (fx luft eller nitrogen). Donor og evt. bakteriekultur tilsættes samtidigt	<ul style="list-style-type: none"> - dannelse af nye sprækker kan forøge spredning af donor og hermed forbedre diffusion ind og ud af lermatrix - der dannes flere sprækker (både vertikale og horisontale) end ved hydraulisk frakturering 	<ul style="list-style-type: none"> - relativt dyrt - teknologi ikke "moden" i Danmark - sprækker vil sandsynligvis primært følge naturlige sprækker, se hydraulisk frakturering - ikke velegnet til flere injektionsrunder, da sprækkerne lukkes igen pga. jordtrykket - eksisterende boringer skal lukkes med beton
5. Tilsætning i AB1 i det tidligere opborede område	I hotspotområdet blev der i 1994 opgravet et område på ca. 16 m ² ned til en dybde på ca. 8 meter som blev genfyldt med sand. Der blev centralt i området etableret en pumpeboring med filtersætning fra ca. 3 - 8 m (AB1).	<ul style="list-style-type: none"> - er etableret - kræver derfor ikke yderligere omkostninger - står centralt i hotspot 	<ul style="list-style-type: none"> - vanskeligt at styre spredning af donor uden for "kassen"
6. Filtersatte storformatboringer	Der kan etableres filtersatte storformatboringer (fx ø600 mm), som fyldes med donor der så siver ud i jorden	<ul style="list-style-type: none"> - måske bedre udsivning i jorden da der vil være størres overflade hvor donor kan sive ud - kan anvendes som donorreservoir og genfyldes med donor 	<ul style="list-style-type: none"> - kun tilsætning i mere permeable aflejringer (sandstriber, naturlige sprækker) - vanskelig at få donor ind i matrix, da der kan være stor afstand mellem naturlige sprækker

9.4 Valg af donor og mikroorganismer

9.4.1 Donorforbrug

Det foreslås at anvendes en langsomt omsættelig donor som fx emulgeret soja olie. Tabel 9.3 viser overslag af forventet donorforbrug. Der er taget udgangspunkt i beregninger i kapitel 3.8, hvor der blev beregnet et donorforbrug på ca. 0,1 kg Newman zone pr. m³ moræneler. I tabel 9.3 er der regnet med en sikkerhedsfaktor på 5, hvilket giver et samlet donorforbrug på ca. 1.300 kg, heraf ca. 300 kg i delområde 1. Den beregnede mængde af donor skal i praksis tilsættes over flere gange.

Tabel 9.3 Beregning af donorforbrug

Delområde	Areal (m ²)	Volumen (m ³ /tons)	Donorforbrug (kg/m ³ akvifer)	Donorforbrug (kg)	Donorforbrug med sikkerhedsfaktor (kg) *
1	130	600/1.200	0,1	60	ca. 300
2	330	2.000/4.000	0,1	200	1.000
Samlet				260	1.300 kg

*: sikkerhedsfaktor på 5

9.4.2 Bakteriekultur

Ved pilotforsøgene blev der tilsat bakteriekultur for at få en hurtig nedbrydning af klorerede opløsningsmidler. Da de specifikke nedbrydere findes naturligt i leren i dag, vil det sandsynligvis ikke være nødvendigt at tilsætte mere bakteriekultur. I det økonomiske overslag er der derfor ikke regnet med omkostninger til bakteriekultur. Det kan dog ikke afvises, at det i område 2 kan være nødvendigt at tilsætte bakteriekultur for at få processerne hurtigere i gang.

9.5 Applikation

Det foreslås at vælge et passivt system, dvs. med periodevis tilsætning af donor fx emulgeret sojaolie.

9.5.1 Donor

Den beregnede mængde af donor tilsættes flere gange. I testfelterne var donor tilsyneladende helt opbrugt indenfor 18 mdr. idet der sås begyndende tilbageslag af DCE og aftagende acetat i fraktur. I betragtning af, at der var tilsat overskud i forhold til behovet, og der tilsyneladende ikke har været det forventede forbrug til reduktion af sulfat, er det overraskende, at donor er forbrugt så hurtigt. Det kunne tyde på, at en betydelig del af donor omsættes til methan og/eller CO₂ fremfor brint. Det betyder, at der sandsynligvis skal tilsættes donor flere gange – måske hvert 1½ år aftagende til hvert andet/tredje år over en måske 10-15 årig periode. Det vil være muligt at nedsætte injektionsmængden over tid. Da udgifterne til indkøb af donor er relativt små, kan det evt. være en økonomisk fordel at tilsætte større mængder end beregnet i tabel 9.3.

9.5.2 Injektion af donor

Injektion af donor er det helt centrale for at få succes med oprensningen.

På nuværende tidspunkter det stadig usikkert hvilke metoder som er de mest effektive. Dette bør belyses nærmere i et skitseprojekt ved supplerende injektionstest.

I det økonomiske overslag er der forudsat følgende metoder:

- i delområde 1 og 2 anvendes traditionelle filterboringer og/eller direct push teknik. I delområde 1 er der forudsat en influensradius på 1,5 m og i delområde 2 en influensradius på 2,5 m. Der forventes etableret ca. 15 boringer til 6 m's dybde i både delområde 1 og 2
- i delområde 1 suppleres med injektion i sandgate hvor AB1 anvendes
- i delområde 1 i lag 2d og evt. i underliggende smeltevandsler suppleres evt. med hydraulisk frakturering i 2 niveauer (fx 7 og 8,5 m u.t.). I delområde 1 forudsættes en sprækkeradius på 3 m og i delområde 2 en sprækkeradius på 5 m. Dette medfører ca. 5 boringer i delområde 1 og 5 boringer i delområde 2.

Figur 9.3 viser princip af injektion med filterboringer og frakturer.

Tabel 9.4 viser porevolumen af sandslirer i leren, dvs. det volumen som i første omgang kan fyldes med donor. Det samlede porevolumen af sandstriberne er ca. 10.000 l, men dette tal er dog noget usikkert.

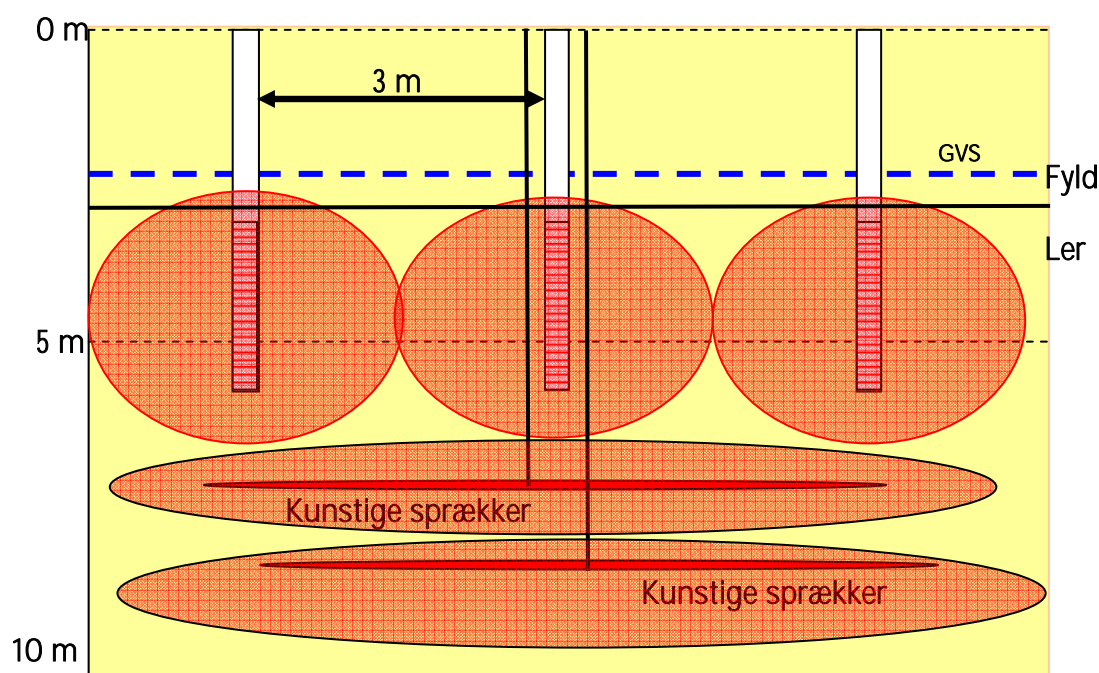
Der skal i alt bruges 1.300 kg donor. Hvis der vælges en 5 % opløsning af Newman zone skal de 1.300 kg donor opblandes i ca. 25.000 l vand. Det vurderes, at denne mængde kan tilsættes over 2 injektionsrunder fx med 1 - 2 års mellemrum.

Tilsætningen kan ske ved at anvende stor blandebeholder (fx 5 m³ tank) og en række tilførselsslanger. Donoren ledes til injektionsboringerne med et lille overtryk for at forhindre, at donor ikke kun spredes i de mest permeable aflejringer. Tilsætningen kan ske over flere uger.

Tabel 9.4 Beregning af porevolumen af sandslirer.

Delområde	Areal (m ²)	Volumen (m ³)	Antaget tykkelse af sandslirer i 1 m ler (vertikalt) (m) *	Porøsitet i sandslirer	Porevolumen af sandslirer (m ³)	Porevolumen af sandslirer (l)
1	130	600	0,01	0,4	2,4	2.400
2	330	2.000	0,01	0,4	8	8.000
Samlet					ca. 10	ca. 10.000

*: Fra lag 2a og 2b. Tykkelsen kan derfor være overestimeret.



Figur 9.3 Principskitse af injektion med filterboringer og sprækker. Den orange farve angiver donorspredning ved injektion.

9.6 Økonomi og tidsperspektiv

Der er lavet økonomioverslag for 2 scenarier:

- Scenarie 1: Oprensning af område 1 (tabel 9.5)
- Scenarie 2: Oprensning af område 1 og 2 (tabel 9.6)

Det vurderes, at oprensning af område 1 er det mest cost-effektive. Da en del af forureningen i område 2 ligger under bygninger, vil være relativt dyrt at tilføre donor i disse områder - set i forhold til forureningsmassen som oprenses.

Scenarie 1 koster ca. 1,2 mio. kr excl. moms og scenarie 2 koster ca. 2 mio. kr. Det bemærkes, at der kun er indregnet et minimums monitoringsprogram. Mht. injektionsmetoder i den øverste del af moræneleren, er der i prisoverslaget taget udgangspunkt i traditionelle filterboringer. I et skitseprojekt, skal injektionsmetoder gennemgås nærmere, evt. med en kombination af metoder. Hvis der skal tilsættes bakteriekultur vil det koste yderligere ca. 125.000 kr.

Det vurderes ikke muligt med en fuldstændig oprensning, men det vurderes, at kildestyrken kan reduceres væsentligt. Da den væsentligste kildestyrke i dag kommer fra område 1 (>90 %) vil der ikke være den store forskel i reduktion af kildestyrken ved scenarie 1 og 2.

Tidshorisonten vurderes at være mindst 10 år, men det vurderes, at der vil være en vis reduktion i kildestyrken indenfor de første 10 år. I det økonomiske

overslag er der regnet med 3 injektioner over de første 5-6 år og herefter årlig monitoring i udvalgte boringer indtil år 9 efter første injektion.

Tabel 9.5 Økonomioverslag for scenarie 1: oprensning i område 1

Post	Forudsætning	Enhed	Antal	Enhedspris	Pris (excl. moms)
Boringer til injektion	15 boringer til 6 m med 2 filtre i hver = 90 boremeter og 30 filtre	meter	90	1.000	90.000
Hydraulisk frakturering, område 1	5 boringer med frakturering i 2 dybder fx 6,5 og 8 u.t. i alt 10 sprækker. Sprækkeradius = 3 m	stk	10	30.000	300.000
Donor (emulgeret soja olie)	450 kg Newman Zone. Der er regnet med 50 % ekstra i forhold til beregnet til suppl. injektion	kg	450	50	25.000
2 første injektioner	6.000 l 5 % opløsning.	fast pris	2	65.000	130.000
Evt. supplerende injektion	3000 l 5 % opløsning	fast pris	1	50.000	50.000
Rådgivning	Sagsstyring, projektering, udbud tilsyn med borearbejde, tilsyn med injektion, prøvetagning ved monitoring, rapportering *	fast pris	1	500.000	500.000
Analyser	Der udtages vandprøver fra eksisterende boringer samt fra udvalgte injektionsboringer, i alt 6 prøver under fra 6 boringer	stk	50	2.000	100.000
Sum					ca. 1,2 mio

*: Der er forudsat 3 injektioner samt monitoring frem til år 9 efter første injektion.

Tabel 9.6 Økonomioverslag for scenarie 2: oprensning i område 1 og 2

Post	Forudsætning	Enhed	Antal	Enhedspris	Pris (excl. moms)
Boringer til injektion	30 boringer til 6 m. med 2 filtre i hver = 180 boremeter og 60 filtre	meter	180	1.000	180.000
Hydraulisk frakturering, område 1	5 boringer med frakturering i 2 dybder fx 6,5 og 8 u.t. i alt 10 sprækker. Sprækkeradius = 3 m	stk	10	30.000	300.000
Hydraulisk frakturering, område 2	5 boringer med frakturering i 2 dybder fx 6,5 og 8 u.t. i alt 10 sprækker. Sprækkeradius = 5 m	stk	10	25.000	250.000
Donor (emulgeret soja olie)	1.300 kg Newman Zone	kg	1.300	60	80.000
2 første injektioner	20.000 l 6 % opløsning. Opbygning af injektionsanlæg	fast pris	2	125.000	250.000
Evt. supplerende injektion	10.000 l 5 % opløsning	fast pris	1	125.000	125.000
Rådgivning	Sagsstyring, projektering, udbud tilsyn med borearbejde, tilsyn med injektion, prøvetagning ved monitorering, rapportering *	fast pris	1	650.000	650.000
Analyser	Der udtages vandprøver fra eksisterende boringer samt fra udvalgte injektionsboringer, i alt 6 prøver under fra 8 boringer. Samlet ca. 50 prøver	stk	70	2.000	140.000
Sum					ca. 2 mio

*: Der er forudsat 3 injektioner samt monitorering frem til år 9 efter første injektion.

Referenceliste

- Allen-King, R.M., Groenevelt, H., Warren, C.J., og Mackay, D.M., 1996. Non-linear chlorinated solvent sorption in 4 aquitards. J. Contam. Hydrol., 22, 203-221.
- Allen-King, R.M., McKay, L.D., og Trudell, M.R., 1997. Organic carbon dominated trichloroethene sorption in clay-rich glacial deposits. Ground Water, 124-130.
- Binger, C.A., Martin, J.P., Allen-King, R.M., og Fowler M., 1999. Variability of chlorinated-solvent sorption associated with oxidative weathering of kerogen. J. Contam. Hydrol., 40, 137-158.
- Broholm, M.M., Hønning, J., og Bjerg, P.L., 2005. Kemisk oxidation af PCE med permanganat i moræner. Miljøstyrelsen.
- Broholm, M.M., Scheutz, C., Begtrup, E., og Bjerg, P.L., 2006. Oprensning af chlorerede opløsningsmidler i moræner: Betydning af diffusion. ATV Vintermøde om jord- og grundvandsforurening 2006.
- Castellanos, M.R., T.A. Peel, M.L. McMaster, J. Adkisson, og S. Dworatzek. 2002. Laboratory Evaluation of Enhanced Bioremediation of chlorinated Ethenes in Groundwater at the MLP/VAB Area. I: A.R. Gavaskar og A.S.C. Chen (Eds), Remediation of chlorinated and Recalcitrant Compounds - 2002. Battelle Press, Columbus Ohio.
- Fyns Amt, 2003, Forureningsundersøgelse og afværgeprogram. Forurenet lokalitet nr. 461-169. Rugårdsvej 234 og 238 A-D, Odense. Fyns amt & COWI A/S, juli 2003.
- Fyns Amt (2004a): Rugårdsvej 234, Odense. Forslag til oprensning af forurening med klorerede opløsningsmidler i moræner. Fyns Amt, DTU og COWI, december 2004.
- Fyns Amt (2004b): Undersøgelser til vurdering af stimuleret in-situ reduktiv deklorering og kemisk oxidation ved oprensning af grundvandsforurening. Forurenet lokalitet nr. 485-20. Tidligere maskinfabrik. Sortebrovej 26, 5690 Tommerup. Fyns Amt og Hedeselskabet, november 2004.
- Fyns Amt (2004c): Undersøgelser til vurdering af stimuleret in-situ reduktiv deklorering ved oprensning af grundvandsforurening. Middelfartvej 126, Odense Kommune. Lokalitet nr. 461-123. Fyns Amt og Hedeselskabet, 2004.
- Hayduk, W., and Laudie, H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for non-electrolytes in dilute aqueous solutions. AIChE J., 20, 611-615.
- Jørgensen, T.H., Scheutz, C., Durant, N.D., Cox, E., Bordum, N.E. & Bjerg, P.L. (2005). Stimuleret in situ reduktiv deklorering. Videnopsamling og screening af lokaliteter. Miljøstyrelsen. København. Miljøprojekt nr. 983 og 984.

- Jørgensen, T.H., Scheutz, C., Durant, N.D., Cox, E., Nielsen, L., Mossing, C.M., Rasmussen, P., & Bjerg, P.L. (2006a). Forundersøgelser til pilotprojekt om stimuleret reduktiv deklorering. Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt nr. 1146
- Jørgensen, T.H., Scheutz, Hansen, M.H., C., Durant, N.D., Cox, E., Nissen, L., Larsen, T.H., Rasmussen, J., Rasmussen, P., & Bjerg, P.L. (2006b). Pilotprojekt med stimuleret *in situ* reduktiv deklorering. Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt nr. 1148 og 1149
- Kjeldsen, P., og Christensen, T.H., 1996. Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Miljøstyrelsen
- Lide, D.R., 1992. CRC Handbook of Chemistry and physics, 73rd edn. CRC Press, New York, U.S.A.
- Major, D., E. Edwards, P. McCarty, J. Gossett, E. Hendrickson, F. Loeffler, S. Zinder, D. Ellis, J. Vidumsky, M. Harkness, G. Klecka og E. Cox. 2003. A Discussion of Environment vs. Bacteria or Let's Play, "Name that Bacteria" by E. K. Nyer, F. Payne and S. Suthersan. Ground Water Monitoring & Remediation 23, 32-48.
- Nilsson, B., Klint, K. E., 2007. In-situ oprensning af organisk forurening i moræner. ATV Vintermøde, 2007.
- Riis, C., Christensen, A.G., Scheutz, C., Christensen, S.B., Broholm, M.M. & Bjerg, P.L. (2006a): Pneumatisk frakturering. Dokumentation af pilotforsøg. Industrivej 3, Glostrup. Københavns Amt. Niras, Allerød.
- Riis, C., Christensen, A.G., Bjerg, P.L., Christensen, S.B., Broholm, M.M. & Scheutz, C. (2006b): Pneumatisk frakturering. Dokumentation af pilotforsøg. Vadsbyvej 16A, Hedehusene. Københavns Amt. Niras, Allerød.



COWI



Geosyntec 
consultants


Region Syddanmark